ORSAY
Série A. N°
Dr d'ordre 96

THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre
d'INGENIEUR DOCTEUR

par

Marc PEREZ
Ingénieur E.T.P.

1ère THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DE SES CONDITIONS DE TRANSFORMATION CONSEQUENCES SUR LA TENUE A LA CORROSION DANS LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION

2ème THESE : Proposition donnée par la Faculté.

Thèse soutenue le 21 Juin 1969 devant la Commission d'Examen

Président : M. LACOMBE

Examinateurs : M. TALBOT
M. HERENGUEL
M. CIZERON

T H E S E

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le tite d'INGENIEUR DOCTEUR

par

Marc PEREZ
Ingénieur E.T.P.

lère Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DE SES CONDITIONS DE TRANSFORMATION.

CONSEQUENCES SUR LA TENUE A LA CORROSION DANS LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION.

2ème Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

Thèse soutenue le devant la Commission d'Examen

Président : M. LACOMBE
Examinateurs : M. TALBOT
M. HERENGUEL

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DE SES CONDITIONS DE TRANSFORMATION

CONSEQUENCES SUR LA TENUE A LA CORROSION DANS LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

REMERCIEMENTS 3

CHAPITRE I - MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

1 - MATERIAUX UTILISES 5

1.1 Analyse du métal 5

1.2 Préparation des échantillons 6

2 - METHODES EXPERIMENTALES

2.1 Traitements thermiques sous vide 7

2.2 Dilatométrie sous vide 7

2.3 Examens micrographiques 8

2.4 Essais de corrosion par la vapeur d'eau 8

2.4.1 Préparation des échantillons 8

2.4.2 Conditions expérimentales du test de corrosion dans la vapeur d'eau 9

.....

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552226_0025

Pages

CHAPITRE II - ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE

1 - DILATOMETRIE 11

2 - ETUDE MICROGRAPHIQUE 13

2.1 Influence de la température de traitement thermique sur la structure micrographique 13

2.2 Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure micrographique 20

2.3 Discussion sur les différents aspects du vallonnement 23

2.4 Hydruration du Zircaloy 2 après 14 jours de corrosion par la vapeur d'eau à 400°C sous 105 kg/cm2 24

CHAPITRE III - INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA TENUE A LA CORROSION

1 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR L'ASPECT APRES DECAPAGE 26

2 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA TENUE A LA CORROSION 27

2.1 Influence de la température de traitement thermique 27

2.1.1 Etude systématique de l'influence des conditions de décapage sur la tenue à la corrosion du Zircaloy..... 27

2.1.2 Influence de la température de traitement thermique 31

2.2 Epaisseur des films d'oxyde après 14 jours de corrosion ... 38

2.3 Relations entre l'avance du front d'oxydation et la structure 40

Pages

CHAPITRE IV - EVOLUTION DE LA TENUE A LA CORROSION EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRANSFORMATION

1 - CYCLE CLASSIQUE DE TRANSFORMATION 42

1.1 Etude micrographique 42

1.2 Tenue à la corrosion par la vapeur d'eau à 400°C 45

2 - TENTATIVES DE MODIFICATION DE LA TENUE A LA CORROSION PAR DES ACTIONS AUTRES QUE CELLES RELATIVES A LA VITESSE DE TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ 46

2.1 Essais sur une structure recristallisée α 46

2.2 Essais sur des structures de transformation allotropique $\beta \longrightarrow \alpha$ 48

2.2.1 Evolution structurale en fonction des conditions de transformation 48

2.2.2 Tenue à la corrosion par la vapeur d'eau à 400°C 50

CHAPITRE V - EXEMPLE RENCONTRE DANS UN CAS PRATIQUE PARTICULIER : LE SOUDAGE PAR POINTS 56

CONCLUSIONS GENERALES 57

BIBLIOGRAPHIE 61

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DE SES CONDITIONS DE TRANSFORMATION

CONSEQUENCES SUR LA TENUE A LA CORROSION DANS LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION

INTRODUCTION

On connaît bien l'intérêt du Zircaloy 2, comme matériau de structure et de gainage des cartouches de combustible, dans les réacteurs nucléaires où le fluide d'échange thermique est l'eau ou sa vapeur. Les additions spécifiques du Zircaloy 2 lui confèrent une tenue à la corrosion jusqu'à une température bien plus élevée que celle que supporterait le Zirconium non allié. Jusqu'à cette température limite, un film noir relativement protecteur se forme en début de l'exposition et ne croît ensuite que lentement, sans que le phénomène de "desquamation" ou de "break-away" apparaisse, même après des temps prolongés. Cependant ce comportement vis-à-vis de la corrosion par l'eau est lié à de nombreux facteurs autres que la composition de l'alliage.

Parmi ces facteurs, il faut citer :

1. L'état de surface des objets finis, conditionné par les traitements mécaniques, chimiques, électrochimiques pratiqués en cours ou en fin de fabrication.

   SHANNON et GRIGGS (1), KASS (2), RYNASIEWICZ (3) ont étudié l'influence des conditions de décapage sur la tenue à la corrosion du Zircaloy 2 par la vapeur d'eau. Plus récemment SILBERMAN, DELAFOSSE, LELONG, HERENGUEL (4 et 5) se sont préoccupés d'améliorer les traitements de surface d'éléments simples et complexes pour accroître leur résistance à la corrosion.

   Les difficultés sont pratiquement toujours associées à des salissures de la surface par des fluorures, causées par l'action de HF, constituant essentiel de tous les bains de décapage.

   Diverses méthodes d'élimination ou de neutralisation des effets de ces fluorures ont été mises au point.

.....

2. La structure de l'alliage, résultat de son histoire métallurgique, joue également un rôle important.

COX (6) a relié le seuil d'apparition du break-away à la répartition des phases hors de solution.

OSTBERG et ATTERMO (7) ont tenté de préciser l'influence des conditions de transformation sur la structure et la tenue à la corrosion qui en résulte.

SHUBERT, RUBENSTEIN et GOODWIN (8) KASS et KIRK (9), BERRY, VAUGHAN et WHITE (10) associaient, comme les auteurs précédents, une bonne tenue à la corrosion à une dispersion fine et uniformément répartie des phases insolubles dans la matrice α.

DEMARS, GIVORD et ARMAND (11, 12) ont étudié la tenue à la corrosion en fonction de l'histoire métallurgique et ont attribué une influence favorable aux faibles distances moyennes entre les phases séparées et dispersées.

Cependant WANKLYN, DEMANT et JONES (13) pour le Zircaloy 2, et DALGAARD (14) pour des alliages Zr-Nb, ont suggéré qu'il était difficile d'attribuer le rôle prépondérant au seul motif de dispersion des phases insolubles dans α. IVANOV et GRIGOVITCH (15) et KLEPPFER (16) pensaient que dans le cas des alliages Zr-Nb, la composition de la solution solide jouait également un rôle important.

Dans le présent travail, nous avons étudié certains aspects des phénomènes associés à la tenue à la corrosion du Zircaloy 2. Nous avons tout d'abord tenté de définir un certain nombre de structures caractéristiques de l'histoire métallurgique et d'analyser leur genèse. Puis nous avons étudié l'influence de l'état structural sur le décapage préliminaire et de l'interaction entre ces deux facteurs sur le comportement final de l'alliage exposé à la vapeur d'eau. L'évolution de la structure au cours des opérations de transformation industrielle a également été analysée, et les relations entre cette évolution et la tenue à la corrosion ont été étudiées. Des modifications aux séquences habituelles ont été expérimentées, pour rechercher quelles pourraient être leurs conséquences, puis nous avons tenté d'en tirer les conclusions qui en découlent pour la pratique.

.....

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur LACOMBE de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury de thèse.

Nous voulons aussi remercier Monsieur TALBOT qui a accepté de faire partie de notre jury de thèse.

Nous prions Monsieur HERENGUEL, Directeur du Département des Recherches Métallurgiques de la Société TREFIMETAUX GP, Professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de SACLAY, de bien vouloir agréer l'expression de notre vive et profonde gratitude pour l'orientation qu'il a donnée à nos recherches.

Nous remercions la Société TREFIMETAUX GP pour son aide et pour l'hospitalité qu'elle nous a généreusement accordée dans son Département des Recherches Métallurgiques.

Nous tenons, tout particulièrement, à exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur LELONG, Ingénieur Chef de Service au Centre de Recherches d'ARGENTEUIL et Chef de Travaux à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de SACLAY qui nous a guidé constamment et utilement au cours de nos recherches.

Qu'il nous soit aussi permis de remercier enfin tous les Ingénieurs et les Techniciens du Centre d'ARGENTEUIL qui nous ont apporté leur aide matérielle et de précieux conseils au cours de ce travail de recherche qui, par beaucoup de côtés, avait déjà été abordé par eux.

.....

CHAPITRE I

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

.....

CHAPITRE I

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

1 - MATERIAUX UTILISES

1.1 Analyse du métal

Tous nos essais ont été effectués sur du Zircaloy 2 dont les compositions sont résumées ci-dessous (analyses communiquées par la Société UGINE-KUHLMANN).

TABLEAU I - COMPOSITIONS DES BILLETTES DE ZIRCALOY 2 UTILISEES

ELEMENTS	BILLETTE			
	A	B	C	D
Sn %	1,38	1,31 à 1,47⊕	1,4	1,4
Fe %	0,118	0,129 à 0,1425	0,13	0,14
Ni %	0,041	0,053 à 0,066	0,05	0,05
Cr %	0,1085	0,089 à 0,092	0,10	0,11
H ppm	< 16	< 3	5	6
N "	< 115	< 110	35	35
O "	< 1200	< 1135	715	670
Al "	< 30	< 70	< 45	< 50
B "	< 0,5	0,5	< 1	< 0,5
C "	130	260		< 200
Ca "	20	< 20	< 15	< 30
Cd "	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Co "	2	< 4,5	< 1,5	3,2
Cu "	30	< 100	28	20
Hf "	< 100	< 205	130	115
Li "			< 1	< 1
Mg "	< 10	< 10	< 15	< 10
Mn "	35	< 10	< 6	< 10
Mo "	< 10	< 10	< 6	< 10
Na "	< 25	< 25		< 25
P "	< 75	< 75	< 100	< 75
Pb "	< 10	< 10	< 6	< 10
Si "	60	< 80	55	60
Ti "	20	70	20	< 20
V "	< 10	< 10		< 10
Zn "				< 100

⊕ Pour la billette B, nous disposions de deux analyses côté tête et côté pied. Pour les billettes A, C et D, une seule valeur nous a été fournie.

.....

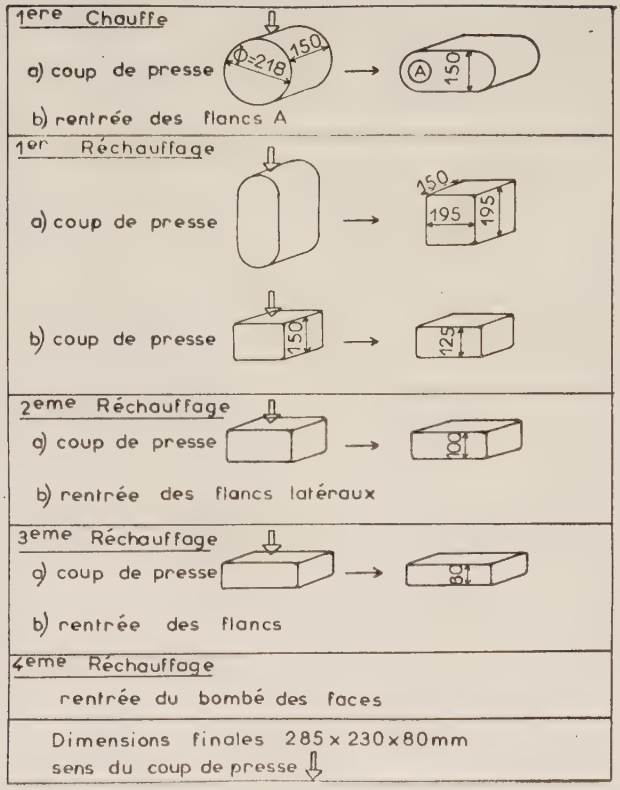


Fig. 1 - Forgeage du Zircaloy 2.

1.2 Préparation des échantillons

Des échantillons de 2 à 4 mm d'épaisseur ont été préparés par laminage suivant le cycle de transformation classique décrit ci-dessous.

. Les billettes fournies à l'état préforgé (entre 800 et 900°C) ont un diamètre de 218 mm pour une hauteur de 600 mm. Après tronçonnage en quatre parties égales de 150 mm, elles sont chauffées à 870°C pour forgeage. La première chauffe dure 45 minutes, les réchauffages 15 minutes environ. Après le dernier coup de presse, le plateau forgé est trempé à l'eau. Les opérations de forgeage sont conduites comme indiqué sur la figure 1.

. Les plateaux forgés sont ensuite chauffés à 870°C pour laminage à chaud, par passes de 10 % à 20 % à raison de 2 à 3 passes par chauffe jusqu'à une épaisseur de 5 mm environ (taux de déformation $\frac{80 - 5}{5} \times 100 = 1500$ %). La première chauffe est de 45 minutes, les réchauffages de 10 minutes environ. En fin de laminage à chaud, le métal est trempé à l'eau.

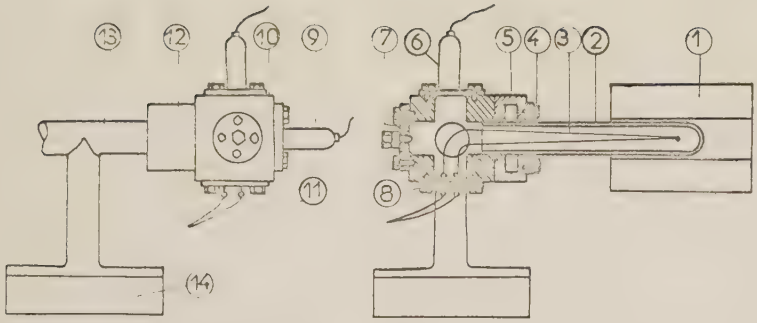
. L'opération suivante consiste en un laminage à froid, de 5 mm à 2,5 mm par exemple (taux de déformation $\frac{5 - 2,5}{2,5} \times 100 = 100$ %), par un assez grand nombre de passes, correspondant à des déformations unitaires de 1/10 à 2/10 mm. En fin de transformation, il a été effectué un recuit sous vide de 1 h à 750°C avec "refroidissement rapide" obtenu en sortant l'enceinte du four (cf § 2).

. A partir de l'état du métal ainsi défini, nous avons fait un laminage à froid de 100 % par de nombreuses passes correspondant à de faibles déformations unitaires. Nous avons ensuite pratiqué différents traitements thermiques dans un four sous vide (cf. § 2) pour étudier l'influence de la température de traitement et de la vitesse de refroidissement. Les différentes structures-types obtenues ont été étudiées par micrographie et rapprochées de l'évolution suivie par dilatométrie. Des échantillons de 20 x 35 mm ont été ensuite soumis à la corrosion dans des expériences conduites d'une manière "type", dont il sera question par la suite.

Pour étudier la dégradation ou la régénération de la tenue à la corrosion de certaines structures-types, nous avons apporté diverses modifications au cycle de transformation classique par des laminages ou par des recuits sous vide ; elles sont précisées dans le développement du texte.

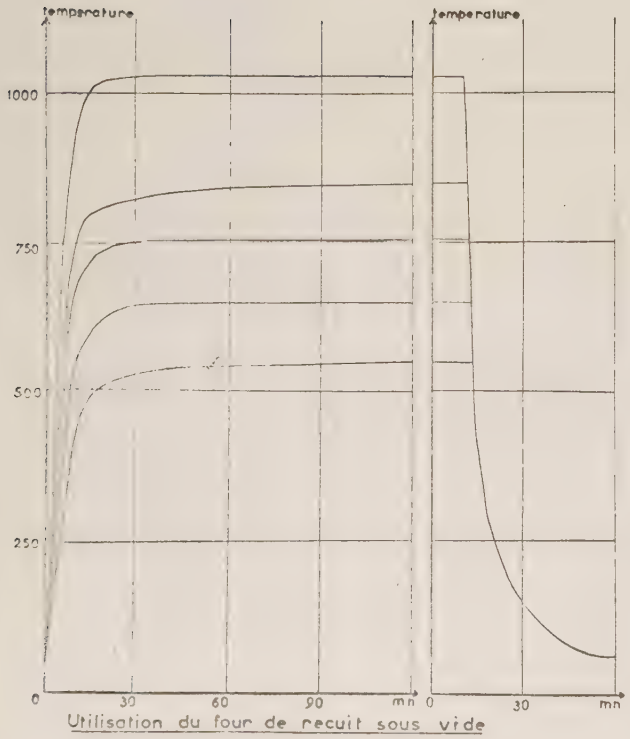
Des échantillons prélevés à des stades différents de la transformation ainsi que des échantillons dont la structure a été modifiée comme indiqué ci-dessus, ont été soumis comme précédemment au test de corrosion dans la vapeur d'eau sous pression.

.....



① Four tubulaire	⑧ Passage étanche
② Enceinte en silice	⑨ Tube de plücker
③ Thermocouple	⑩ Boite de raccordement
④ Serre joint	⑪ Couvercle étanche
⑤ Manchon de refroidissement	⑫ Vanne d'isolement
⑥ Jauge	⑬ Tuyauterie de raccordement
⑦ Couvercle de charge avec entrée d'air	⑭ Vanne de sortie de la pompe secondaire

Fig. 2 - Four de recuit sous vide



Utilisation du four de recuit sous vide

Fig. 3 - Courbes de chauffage et de refroidissement rapide du four de recuit sous vide.

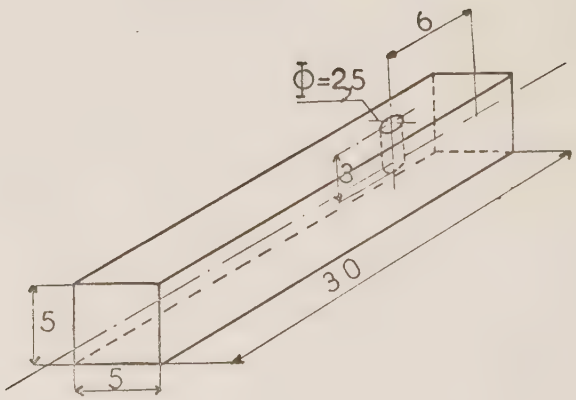


Fig. 4 - Echantillon de dilatométrie.

2 - METHODES EXPERIMENTALES

2.1 Traitements thermiques sous vide

Tous les traitements de recuit et de modification structurale ont été effectués sous vide. Le dispositif expérimental (fig. 2) comprend deux tubes en silice (diamètre 50 mm - longueur 600 mm) qui pénètrent dans deux fours tubulaires. Ces deux enceintes sont montées en parallèle sur une même pompe à diffusion d'huile dont le débit est de 300 litres/seconde. Elles peuvent être isolées à l'aide de vannes, ce qui permet une plus grande souplesse de fonctionnement.
Avec un tel montage, on peut atteindre des températures de 1050°C (limitation due à la silice) et des vides de l'ordre de 5.10^{-6} torr. Les températures sont mesurées à l'intérieur des enceintes à l'aide de thermocouples Chromel-Alumel empruntant des passages étanches. Pour assurer un relevé suffisamment précis des températures, l'extrémité de l'enceinte est refroidie par circulation d'eau et les passages étanches ne sont pas dans l'axe du four, ce qui les protège des rayonnements. Avec un tel montage, il faudrait en toute rigueur que l'extrémité intérieure des passages étanches soit à la température de la source froide. Il existe une deuxième cause d'erreur qui est, elle aussi, difficile à chiffrer ; nous n'avons pas tenu compte des différences entre les pouvoirs émissifs de l'échantillon et du thermocouple. Tous les échanges de chaleur se faisant par rayonnement, il y aurait lieu de s'en préoccuper pour des mesures très rigoureuses.
Au total on peut estimer à quelques degrés, la précision de nos relevés de température.

Outre la température de traitement, l'influence des conditions de refroidissement a été également abordée en pratiquant deux vitesses différentes :

a) Refroidissement lent à 150°C/h.

b) Refroidissement rapide obtenu en sortant l'enceinte à vide du four tubulaire et en la laissant refroidir à l'air.

Nous avons représenté sur la figure 3 (partie gauche) les courbes de chauffage et de maintien en température du four. Sur la partie droite, la courbe de refroidissement rapide correspond aux chiffres suivants :

100°C/mn du début du refroidissement jusqu'à 500°C
50°C/mn jusqu'à 400°C
20°C/mn jusqu'à 200°C.

2.2 Dilatométrie sous vide

L'expérience a consisté en une dilatométrie simple (non différentielle) sous vide secondaire à l'aide d'un appareil du type CHEVENARD (17). On a enregistré directement la différence de dilatation entre l'échantillon et le support d'alumine frittée en fonction de la température.
L'échantillon a été usiné par sciage, fraisage et perçage. Il se présente sous la forme d'un petit parallèlépipède rectangle de 30 x 5 x 5 mm percé d'un trou de diamètre 2,5 mm pour loger le thermocouple (fig. 4).
Le vide, au cours de nos essais, était compris entre 10^{-5} torr et 10^{-6} torr.

.....

2.3 Examens micrographiques

Les échantillons ont été polis mécaniquement au diamant 0,25 µ, puis électrolytiquement au tampon avec l'appareil de JACQUET (18). Les bains utilisés ont été soit le bain "BUPER" (bain JACQUET), soit le mélange 50 ml d'acide perchlorique, 175 ml d'acide acétique, 100 ml d'éthylène glycol (19), la tension réglée à 45 V.

Pour les examens au microscope optique, ils ont été ensuite oxydés sous 30 V avec le bain "OPALU" (bain JACQUET). Pour les examens au microscope électronique, nous avons employé la méthode des doubles répliques Triafol-Carbone-Silicium sur des échantillons polis électrolytiquement (20).

Des examens rapides ont également été effectués après des polissages chimiques dans l'un des bains fluonitriques dont les compositions en volume sont indiquées ci-dessous.

HF à 40 %	HNO_3 à 42°Bé	H_2O	GLYCERINE
10 %	60 %	30 %	
10 %	40 %	50 %	
20 %	20 %		60 %

2.4 Essais de corrosion par la vapeur d'eau

2.4.1 Préparation des échantillons

Nous avons déjà dit que la préparation de surface conditionne en partie le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion par l'eau ou sa vapeur. De nombreuses études ont été faites sur ce sujet (1 à 5). Nous avons adopté, pour nos traitements de préparation chimique, la séquence classique suivante :

- dégraissage dans un bain ternaire Alcool-Acétone-Benzène en parties égales,
- décapage dans un bain fluonitrique contenant en volume :

  HF à 40 % 5 %
  HNO_3 à 42°Bé 45 %
  H_2O 50 %

  jusqu'à dissolution de 50 µ par face, avec agitation uniforme et lente
- arrêt du décapage par immersion pendant 5 mn avec agitation dans un bain d'arrêt (HNO_3-1N + 150 g/l de nitrate d'Al) à 60°C. Ce bain complexerait et maintiendrait en solution les ions F^-, préjudiciables à la tenue à la corrosion (1),
- immersion dans un bain HNO_3-1N à 60°C pendant 5 mn avec agitation, pour éviter l'hydrolyse des sels d'aluminium et la précipitation d'hydroxydes,
- rinçage dans l'eau de ville à 50°C pendant 5 mn,
- rinçage dans l'eau distillée,
- rinçage dans l'alcool absolu,
- séchage par soufflage d'air chaud filtré.

.....

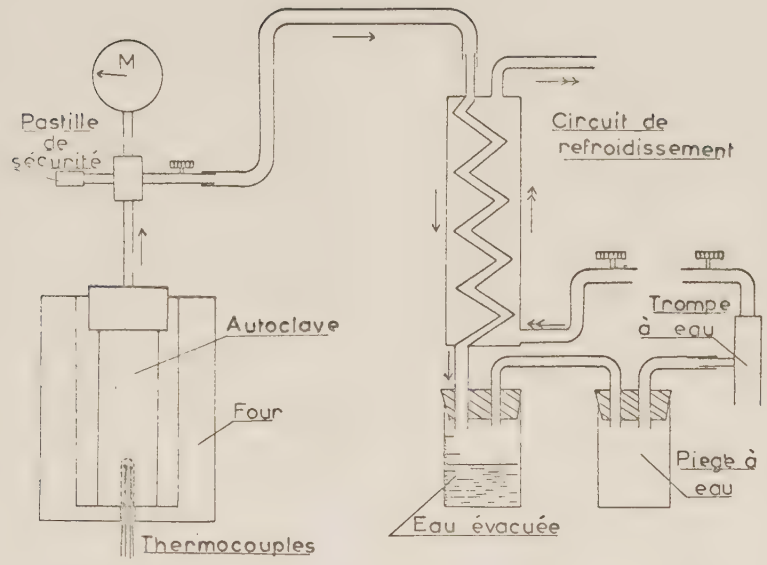


Fig. 5 - Schéma de principe des installations de corrosion.

2.4.2 Conditions expérimentales du test de corrosion dans la vapeur d'eau

Les échantillons ont été testés dans un autoclave de 1 litre, dans la vapeur d'eau à 400°C ± 5 °C et sous 105 bars (montage expérimental figure 5). Au bout de trois jours, on a fait un premier examen, puis le test a été repris pour une durée de onze jours après renouvellement de l'eau. Les opérations peuvent être faites de deux manières différentes : avec, ou sans maintien en eau en début d'expérience.

La méthode sans maintien en eau initialement pratiquée était la suivante :

- on versait dans l'autoclave de 1 litre, 160 cm3 d'eau déminéralisée dont la résistivité était comprise entre 600 000 Ω cm et 800 000 Ω cm et le pH entre 5,5 et 7,0,
- les pièces à tester étaient placées sur un support en Zircaloy 2 préalablement oxydé à l'eau,
- la température était tout d'abord portée à 80°C ; à cette température on effectuait un dégazage par ébullition à basse pression jusqu'à évacuation de 100 cm3 d'eau,
- la température était ensuite élevée à 400°C ; on éliminait alors progressivement le léger excès de vapeur d'eau pour maintenir une pression de 105 bars.

La méthode avec maintien en eau comportait les modifications suivantes :

- la quantité d'eau suffisante pour que les échantillons soient totalement immergés à 310°C sous 105 bars, compte tenu de l'enlèvement des 100 cm3 du dégazage (300 à 600 cm3 suivant le nombre d'échantillons) est mise dans l'autoclave,
- la température est élevée puis maintenue une demi-heure ou 24 heures à 310°C,
- la température est ensuite portée à 400°C comme précédemment.

Dans l'un et l'autre cas, l'essai était arrêté en refroidissant l'autoclave par jet d'eau sur les parois extérieures. La durée du test a été comptée entre l'instant ou l'autoclave atteint 400°C et l'instant du refroidissement à l'eau. Nous avons retenu la seconde méthode. Le maintien en eau, complétant le nettoyage des surfaces légèrement contaminées par des fluorures conduit en effet à des films d'oxyde d'aspect meilleur.

Au cours de notre travail, le séjour en eau de 24 heures s'est révélé tellement plus efficace que celui de 30 minutes, qu'il empêchait parfois de détecter certaines interactions entre l'état structural et les modalités d'exécution du décapage en milieu fluoré. On sait par ailleurs que le maintien en eau de 24 heures révèle avec beaucoup de sensibilité la contamination par l'azote (21) mais ce facteur n'intervenait pas dans les buts que nous nous étions fixés. Nous avons donc préféré pratiquer des séjours de 30 minutes dans l'eau.

.....

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE

.....

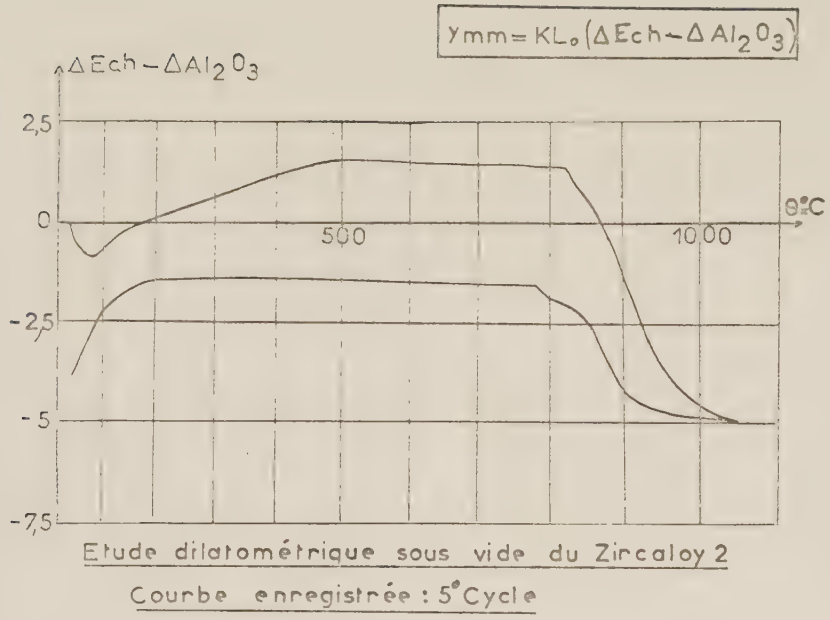


Fig. 6 - Courbe enregistrée (5ème cycle).

y : échelle des ordonnées en mm
K : coefficient d'amplification du trépied : 883
L_o : longueur initiale de l'échantillon
L_θ : longueur de l'échantillon à la température

$$\Delta = \frac{L_\theta - L_o}{L_o}$$

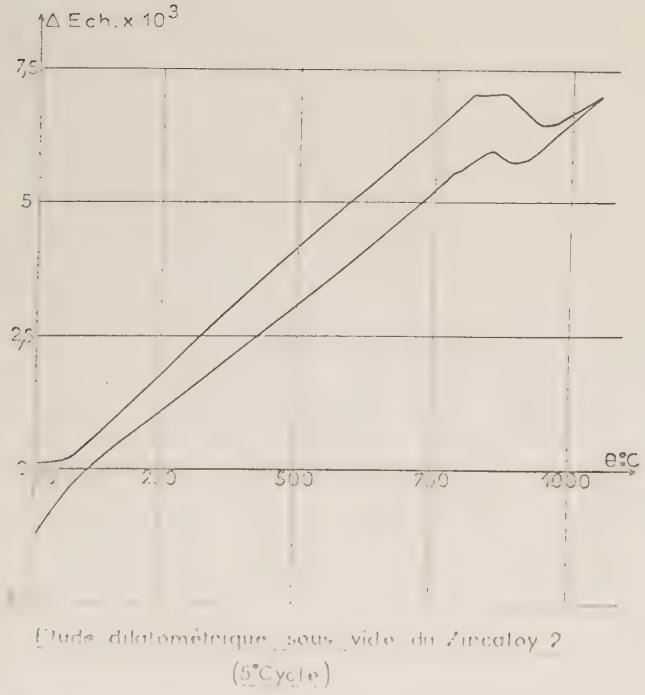


Fig. 7 - Dilatation de l'échantillon en fonction de la température (5ème cycle)

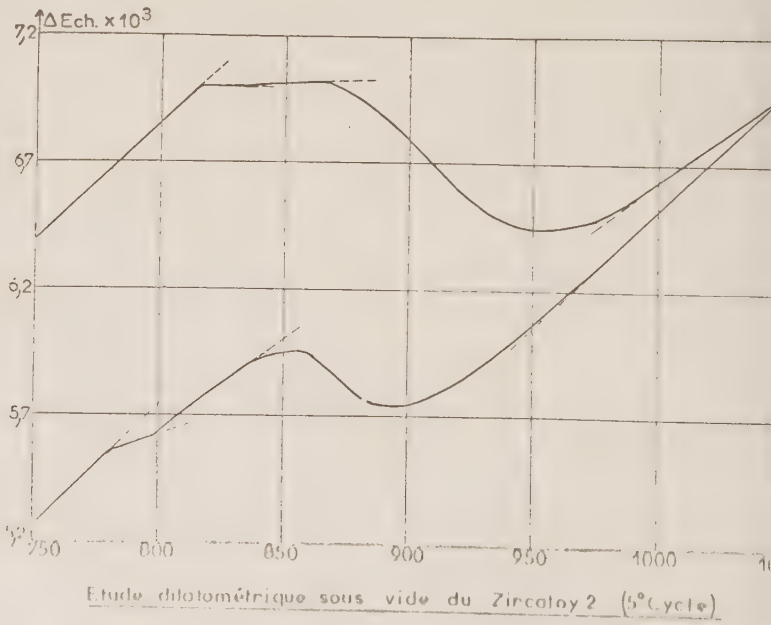


Fig. 8 - Agrandissement de la courbe de la figure dans la zone de transformation du Zircaloy 2.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DU ZIRCALOY 2 EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAITEMENT THERMIQUE

I - DILATOMETRIE

Cet essai a été pratiqué pour essayer de préciser la nature des diverses évolutions structurales que subit le Zircaloy 2 par traitement thermique, et pour tenter de déterminer les températures auxquelles elles se produisent.

Nous avons effectué cinq cycles chauffage-refroidissement successifs sur du métal B. Nous avons représenté sur la figure 6 la courbe enregistrée au cours du cinquième cycle et sur les figures 7 et 8 les courbes donnant la dilatation de l'échantillon en fonction de la température, pour ce même cycle.

Il faut noter, au voisinage de la limite supérieure du domaine α, une évolution qui se superpose à la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Elle se traduit sur les courbes par des particularités situées entre A' et B' au chauffage, B et A au refroidissement.

La fin de la transformation de α en β et le début de la transformation de β en α sont marqués par les changements de pente aux points C' et C.

Nous avons rassemblé dans le Tableau II les températures de ces particularités dilatométriques.

TABLEAU II - RESULTATS DES ESSAIS DILATOMETRIQUES

PARTICULARITES	A'	A	B'	B	C'	C
1er cycle (300°C/h)	812	768	875	835	992	955
2ème cycle (150°C/h)	815	785	868	840	981	960
3ème cycle (150°C/h)	807	780	862	840	981	965
4ème cycle (150°C/h)	810	780	863	835	987	965
5ème cycle (150°C/h)	816	781	865	839	990	970
Moyenne des cycles 2,3,4,5	812	781	865	839	985	965

TABLEAU IV - TEMPERATURES DE TRANSFORMATION DU ZIRCALOY 2.

TRANSFORMATION	TEMPERATURE (°C)	METHODE d'INVESTIGATION	VITESSE DE REFROIDISSEMENT (°C/h)	CONCENTRATION d'OXYGENE (poids %)	REFERENCES
Début de formation de α	1020	micrographie		0,17	25
	985	"		0,10	25
	970	"			26
	960	"		0,05	25
	960	dilatométrie	0		27
	942	"	100		28
	978	"	150	0,12	nos chiffres
Début de précipitation secondaire	870	dilatométrie	100		29
	854	"	100		28
	850	"	0		27
	856	"	150	0,12	nos chiffres
Fin de formation de α	840	micrographie		0,17	25
	835	"		0,10	25
	825	"		0,05	25
	< 805	"			27
	790	dilatométrie	0		27
	783	"	100		28
	780	"	100		29
	802	"	150	0,12	nos chiffres

Discussion

Pour tenter d'interpréter les particularités de la courbe dilatométrique, examinons tout d'abord ce qui se produit en cours de refroidissement.

L'alliage est en structure β. Le point C correspond au début de la transformation de la phase β en α. Le point B marque, comme nous le verrons dans une étude micrographique ultérieure, le début de la précipitation d'une phase secondaire que nous appellerons X. La nature de cette phase est difficile à déterminer.

On sait que les diagrammes binaires du Zirconium avec le Fer, le Nickel, ou le Chrome présentent des eutectoïdes (Tableau III)(22). L'étain associé avec le Zirconium produit une extension de la phase α et une réaction péritectoïde.

TABLEAU III - EUTECTOÏDE DU FER, DU NICKEL ET DU CHROME AVEC LE ZIRCONIUM.

ALLIAGES	TEMPERATURE DE L'EUTECTOÏDE (°C)	SOLUBILITE LIMITE en α		CONCENTRATION à l'EUTECTOIDE (poids %)
		en ppm	en poids %	
Zr-Fe	800	200	0,02	2,5
Zr-Ni	808	1000	0,1	1,3
Zr-Cr	835	1600	0,16	1,8

Par analogie avec les alliages Sn-Fe-Zr, nous inclinons à penser, de même que OSTBERG (23) que la phase X est en fait un eutectoïde formé par plusieurs des éléments Sn, Fe, Ni, Cr, Zr, le Zirconium finissant au cours de cette transformation de passer de la phase β à la phase α. Le phénomène n'a pas lieu à température constante, il se termine de même que la transformation $\beta \rightleftharpoons \alpha$ au point A.

Il faut noter aussi que CIZERON et LACOMBE (24) ont trouvé au cours d'une étude dilatométrique de Zirconium chargé en quantité contrôlée de fer, le même crochet aux environs de 800°C et l'ont attribué à l'existence d'un eutectoïde Zr-Fe.

Au chauffage, les phénomènes sont inversés ; on a successivement :

- en A' : le début de la transformation en β et de la redissolution de X,
- en B' : la fin de la redissolution de X,
- en C' : la fin de la transformation en β.

L'expérience a montré que pour définir la température qui correspondrait à des vitesses de chauffage et de refroidissement voisines de 0, on peut considérer que l'hystérésis est de 1/3 au chauffage, et de 2/3 au refroidissement. Nous avons opéré ainsi pour déterminer les températures de transformation que nous avons reportées dans le Tableau IV en regard des chiffres cités dans la bibliographie.

Les différences entre les auteurs sont à imputer vraisemblablement à des différences de vitesses de refroidissement et de composition (particulièrement concentration en oxygène).

Les chiffres que nous avons ainsi trouvés sont les suivants :

- début de formation de α : 978°C,
- début de la précipitation secondaire sous forme d'eutectoïdes : 856°C,
- fin de la formation de α : 802°C.

.....

2 - ETUDE MICROGRAPHIQUE

2.1 Influence de la température de traitement thermique sur la structure micrographique

Comme il a été dit, cette partie de l'étude a été effectuée sur du métal ayant subi le cycle de transformation classique ; nous lui avons conféré par la suite une déformation de 100 % par laminage à froid, puis un recuit sous vide d'une durée de 3 heures à différentes températures. Les micrographies ont été effectuées dans un plan perpendiculaire à la direction de laminage ; on y voit facilement les fibrages d'hétérogénéité. La plupart de ces coupes ont été pratiquées sur des échantillons déjà testés 14 jours dans la vapeur d'eau à 400°C sous 105 bars. Il a été vérifié auparavant qu'un traitement à 400°C sous vide n'avait aucune conséquence structurale perceptible micrographiquement. Par ailleurs, le séjour dans la vapeur à 400°C ne se traduit sur les micrographies que par la présence de petits bâtonnets d'hydrure de zirconium, phénomène que nous aborderons par la suite. Les structures sont obtenues après refroidissement, à partir des différentes températures.

Nous avons pu mettre en évidence plusieurs structures-types, caractéristiques du domaine de température dans lequel l'alliage a été porté. Leur classification est résumée dans le Tableau V.

TABLEAU V - DIFFERENTS ASPECTS STRUCTURAUX RENCONTRES DANS LE ZIRCALOY 2.

TEMPERATURE	STRUCTURE	CARACTERISTIQUES DE LA STRUCTURE
$\theta < 802°C$	α	Dispersion intergranulaire et fibrage d'hétérogénéité lorsque l'alliage a été corroyé. (Vallonnement de titre en phase α).
$802°C < \theta < 856°C$	ex-$(\alpha + \beta) + x$	Précipitation intergranulaire d'eutectoïde. Nivellement du vallonnement.
$856°C < \theta < 920°C$	ex-$(\alpha - \beta)_1$	Vallonnement aux joints de grains associé à la présence de phase β - Précipitation intergranulaire.
$920°C < \theta < 978°C$	ex-$(\alpha + \beta)_2$	Vallonnement à certains joints associé à la présence de phase β. Ilots aciculaires ex-β.
$\theta > 978°C$		Structure aciculaire généralisée $\beta \longrightarrow \alpha$ classique.

.....

La configuration détaillée et la genèse de ces structures sont décrites ci-dessous.

Il faut signaler que la limite entre les domaines de température conduisant soit à la structure ex-$(\alpha+\beta)_1$, soit à la structure ex-$(\alpha+\beta)_2$ n'a de signification qu'en ce qui concerne l'avancement de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et les différences de conséquences micrographiques qui en résultent.

La recristallisation dans la phase α se manifeste, comme cela est bien connu, vers 500°C environ pour une durée de recuit de 3 heures (30).

Pour des échantillons traités en dessous de cette température, le métal conserve son écrouissage et se présente sous forme de grains allongés et morcelés. Si le métal a déjà été au préalable écroui et recristallisé en phase α , on observe à l'intérieur des grains de nombreuses phases séparées. Il s'agit, comme nous le verrons plus loin, de la seconde phase présente dans l'eutectoïde que nous avons appelé X. On voit aussi un net fibrage d'hétérogénéité (fig. 9), que nous attribuons à des variations de titre de la solution solide (vallonnement de concentration). Il n'est toutefois pas un héritage de la texture d'hétérogénéité de solidification : comme on le verra par la suite, il est au contraire une conséquence des transformations antérieures dans l'état solide, plus particulièrement dans le domaine $\alpha+\beta$.

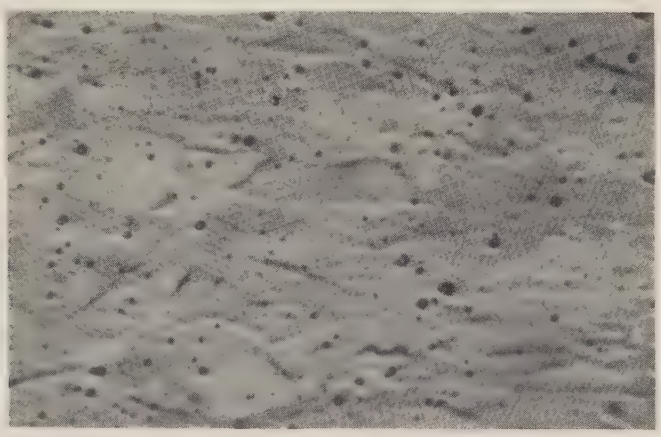


Fig. 9 - Métal écroui de 100 % par laminage à froid ;
non corrodé.
Aspect du fibrage d'hétérogénéité et de la répartition des secondes phases.
Lumière normale.

G = 1000

.....

Les autres types de structure obtenus suivant la température de traitement se caractérisent de la manière suivante :

Type α $\theta < 802°C$ (fig. 10 et 11).

La phase hors de solution, de même que le vallonnement de concentration n'évoluent pas sensiblement sur les micrographies. Ceci est en accord avec l'analyse dilatométrique qui n'a révélé aucun changement structural dans ce domaine de température. Les conditions nécessaires et suffisantes pour obtenir ce type de structure avec fibrage d'hétérogénéité et précipitation répartie sont les suivantes : faire subir au métal une transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ partielle puis effectuer des cycles écrouissage-recristallisation dans la phase α (c'est-à-dire à des températures inférieures à 802°C).

Fig. 10 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 750°C. Refroidissement rapide structure recristallisée α avec précipitation intragranulaire et fibrage d'hétérogénéité.
Lumière polarisée.

G = 1000

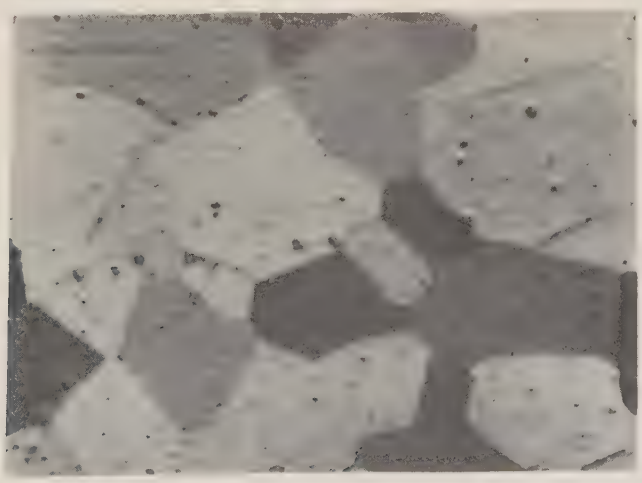


Fig. 11 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 750°C. Refroidissement lent.
Structure recirstallisée α avec précipitation intragranulaire et fibrage d'hétérogénéité.
Lumière polarisée.

G = 1000

.....

Type ex-($\alpha + \beta$) + x 802°C < θ < 856°C (fig. 12 et 13).

Les micrographiques d'échantillons traités dans ce domaine montrent l'aspect d'un métal recristallisé avec précipitation partiellement intergranulaire et partiellement intragranulaire.
La proportion de précipités intergranulaires croît avec la température de traitement et dans la zone de températures hautes du domaine, la quasi totalité des secondes phases est répartie aux joints de grains. On voit aussi dans ce domaine le vallonnement hérité du dernier traitement thermique en ($\alpha+\beta$) se niveler de plus en plus rapidement au fur et à mesure que la température croît.
En confirmation de l'analyse dilatométrique, il apparaît donc qu'entre 802°C et 856°C il y a redissolution des précipités que nous avons appelés X. Par la suite, au redroidissement, ceux-ci précipitent à nouveau et se répartissent en plages intergranulaires d'aspect eutectoïde. Il est donc raisonnable de penser qu'un eutectoïde de Zirconium avec certaines des additions spécifiques du Zircaloy 2 se forme après chauffage dans ce domaine de température.

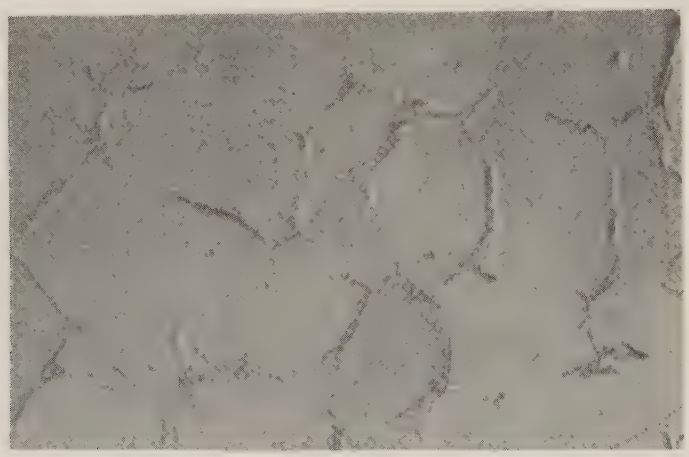


Fig. 12 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 850°C. Refroidissement rapide.
Structure de type eutectoïde.
Lumière normale.

G = 1000

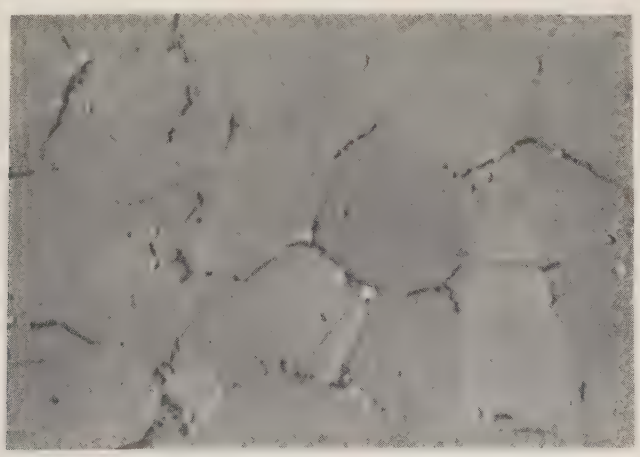


Fig. 13 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 850°C. Refroidissement lent.
Structure de type eutectoïde.
Lumière normale.

G = 1000

Type ex-$(\alpha+\beta)_1$ $856°C < \theta < 920°C$ (fig. 14 et 15).

Après refroidissement consécutif à un chauffage dans ce domaine, nous avons une structure correspondant à la transformation en de la phase β qui occupait partiellement la structure.
Nous avons vu que dans le domaine eutectoïde, le fibrage disparaissait tandis que la précipitation devenait intergranulaire. Après traitement dans le domaine $(\alpha+\beta)_1$, les secondes phases sont toujours réparties aux joints de grains en plages d'aspect eutectoïde ; mais on note de plus l'apparition d'un vallonnement d'aspect nouveau, qui se traduit par un liséré au voisinage des joints de grains.

On peut penser que la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ qui a commencé au cours du chauffage, à 802°C et qui se traduit par la redissolution des précipités eutectoïdes, en a consommé la totalité. Quand on dépasse 856°C, elle se poursuit en prenant à la solution solide α elle-même, les éléments d'addition nécessaires, car la phase β formée a une concentration différente de celle de la phase initiale. A l'équilibre (à une température de 900°C par exemple), on a alors en présence les deux phases α et β avec des titres en Sn, Fe, Ni, Cr différents. Au refroidissement, la phase β se transforme en α, mais les différences de titre ne pouvant se réduire complètement apparaissent sous forme de vallonnement.

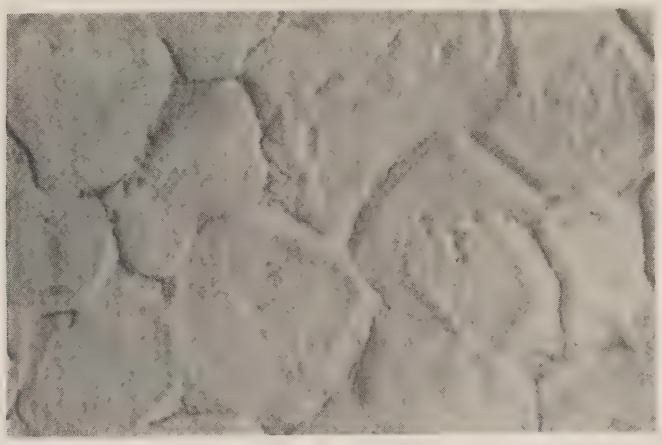


Fig. 14 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 900°C. Refroidissement rapide Structure équiaxe ex-$(\alpha+\beta)_1$ + x avec vallonnement de concentration. Lumière normale.

G = 1000

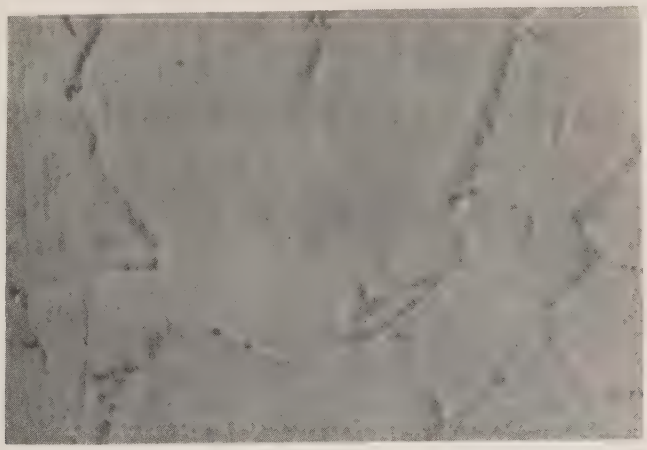


Fig. 15 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 900°C. Refroidissement lent. Structure ex équiaxe $(\alpha+\beta)_1$ + x avec vallonnement de concentration. Lumière normale.

G = 1000

.....

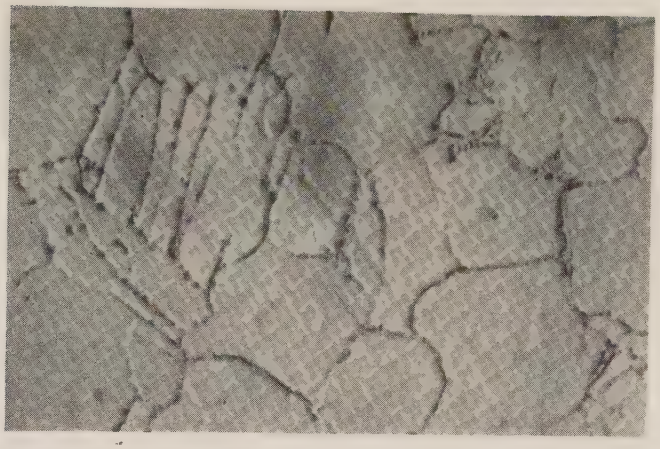


Fig. 16 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 900°C.
Refroidissement rapide.
Structure ex-$(\alpha + \beta)_2$ + x montrant une juxtaposition de grains équiaxes et de plages aciculaires.
Lumière normale.

G = 1000

Fig. 17 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 950°C.
Refroidissement lent.
Structure équiaxe ex-$(\alpha + \beta)_2$ + x.
Lumière normale.

G = 1000

Type ex-$(\alpha + \beta)_2$ $920°C < \theta < 978°C$.

Pour les refroidissements rapides après traitement au-dessus de 920°C des ilôts d'aiguilles assez volumineux apparaissent à côté des grains équiaxes avec vallonnement de concentration (fig. 16). Par contre, pour des refroidissements lents, tous les grains demeurent équiaxes avec ou sans vallonnement de concentration (fig. 17). L'absence, dans un grain, de vallonnement visible avec la méthode micrographique utilisée indique soit que le grain a été entièrement transformé en β avant refroidissement, soit que le plan de coupe ne révèle pas le vallonnement. La largeur des liserés croît avec la température du traitement.

La structure équiaxe avec vallonnement créée par refroidissement lent est à imputer vraisemblablement à une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ par croissance à partir des germes α existant dans le domaine $(\alpha + \beta)$ préalablement à toute évolution par refroidissement. Les aiguilles apparues après refroidissement rapide portent témoignage de la coexistence du mode de croissance à partir de germes et d'un autre mode, martensitique d'après certains auteurs (31). Enfin pour des refroidissements très rapides après traitement thermique, la limite de 920°C entre les domaines ex-$(\alpha+\beta)_1$ et ex-$(\alpha+\beta)_2$ est abaissée. Par exemple, par trempe à l'eau, on la trouve vers 900°C : à côté de grains équiaxes, des zones sont cristallisées en fines aiguilles enchevétrées, d'aspect typiquement martensitique (fig. 18 et 19). Cette étude micrographique met donc en évidence la coexistence de deux modes de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ déjà suggérée par LUSTMAN (31) : transformation martensitique et croissance à partir de germes. L'importance relative de chacun des deux phénomènes dépend de la température mais aussi et de façon importante de la vitesse de transformation.

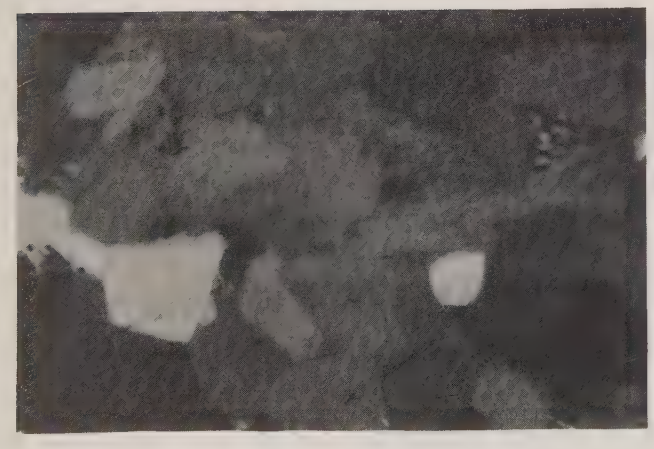


Fig. 18 - Zircaloy 2 recuit en bain de sel 1 h à 900°C ; trempé à l'eau. Structure ex-$(\alpha + \beta)$ avec juxtaposition de grains équiaxes et de plages martensitiques. Lumière polarisée. G = 1000

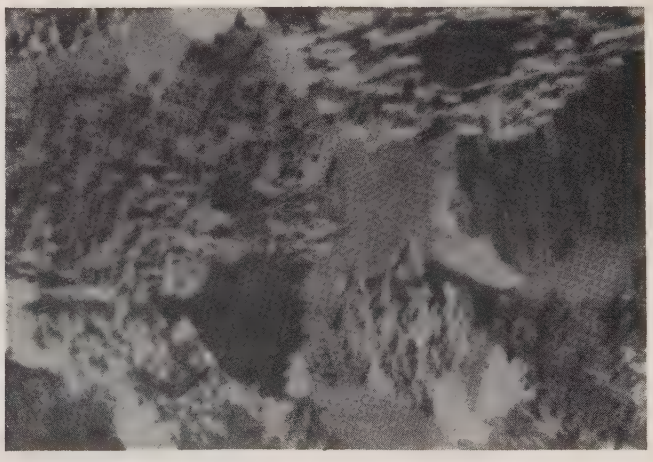


Fig. 19 - Zircaloy 2 recuit en bain de sel 1 h à 950°C ; trempé à l'eau. Structure ex-$(\alpha + \beta)$ avec quelques grains équiaxes dans de grandes plages martensitiques. Lumière polarisée. G = 1000

Type ex β $\theta > 978°C$ (fig. 20 à 22).

Structure de transformation de α en β avec le motif plus ou moins aciculaire classique, dont la forme, comme nous l'avons déjà indiqué, et comme nous le verrons en détail plus loin, varie avec la vitesse de refroidissement. La phase X précipite entre les aiguilles sous forme d'un liseré de petits globules ou de petites aiguilles.

Le vallonnement caractéristique de la coexistence isotherme des phases α et β n'apparaît pas au moins lorsque le refroidissement a été lent. De très faibles irrégularités de surface sont visibles en quelques endroits, pour le métal refroidi rapidement.

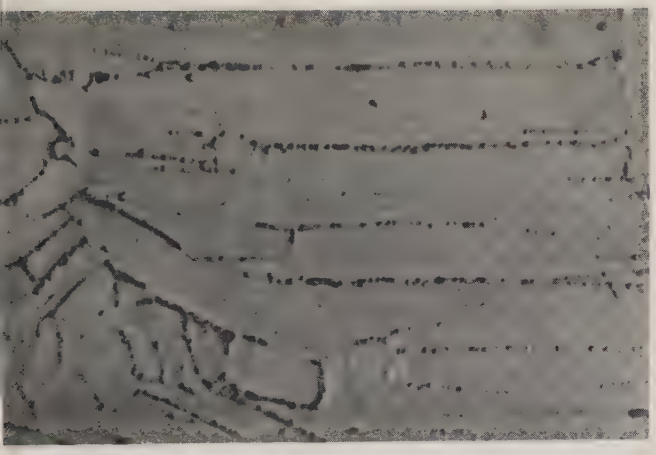


Fig. 20 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C.
Refroidissement rapide.
Structure aciculaire β .
Lumière normale
G = 1000

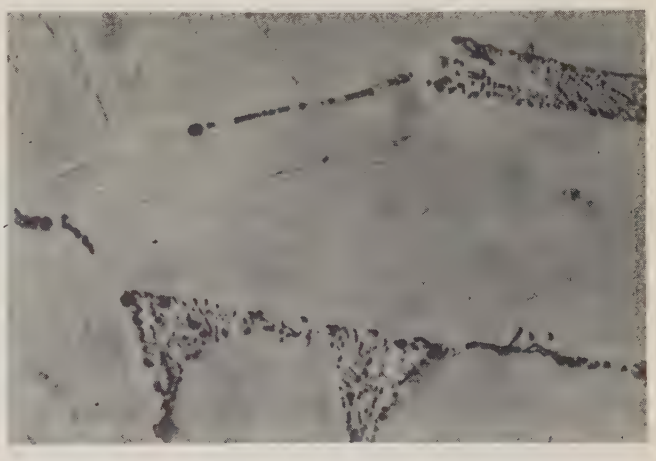


Fig. 21 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C.
Refroidissement lent
Structure β à grosses aiguilles.
Lumière normale.
G = 1000

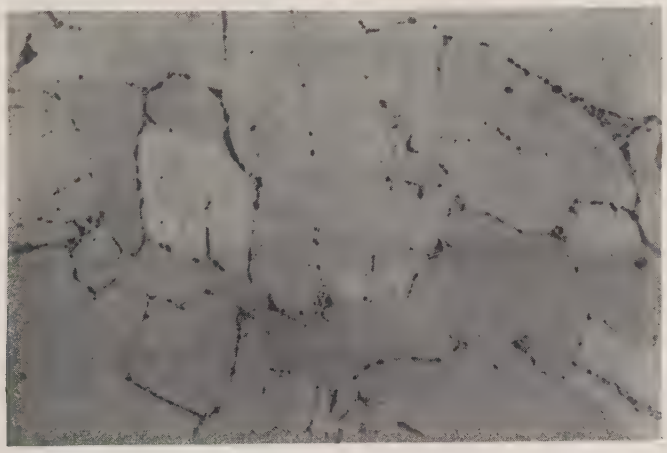


Fig. 22 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C.
Refroidissement lent.
Structure β à grosses aiguilles
Lumière normale.
G = 250

.....

2.2 Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure micrographique

Au-dessous d'un seuil critique de vitesse de refroidissement à partir de β (50°C par minute) SHUBERT, RUBENSTEIN et GOODWIN (8) ont trouvé des détériorations de la résistance à la corrosion du Zircaloy 2. Les deux vitesses de refroidissement que nous avons choisies sont situées de part et d'autre de cette vitesse critique. Nous avons examiné les différences micrographiques qui en résultent.

A partir du domaine α, les aspects micrographiques sont tout à fait analogues dans les deux cas. La texture d'hétérogénéité, répartition des secondes phases et vallonnement (fig. 10 et 11), ainsi que la taille des précipités (fig. 23 et 24) sont sensiblement les mêmes dans les deux cas.

Fig. 23 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 750°C.
Refroidissement rapide
Double réplique
G = 10 000

Fig. 24 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 750°C.
Refroidissement lent.
Double réplique.
G = 10 000

A partir du domaine ($\alpha + \beta + x$), les précipités sont plus gros après refroidissement lent ; ils sont dans ce cas nettement résolus au microscope optique (fig. 13) alors qu'ils ne le sont pas après refroidissement rapide.

.....

A partir du domaine ($\alpha + \beta$), les différences de plus en plus importantes à mesure que la phase β est plus abondante :

a) Après refroidissement lent, la structure est recristallisée en grains équiaxes. La précipitation est intergranulaire sous forme de globules ou de petites aiguilles dont la taille est analogue à celle des précipités obtenus après traitement dans le domaine $\alpha + \beta + x$ et refroidissement lent (fig. 25). Le vallonnement de concentration au voisinage des joints de grains est net (fig. 15 et 17).

b) Après refroidissement rapide, le vallonnement de concentration reste net. Cependant les aspects micrographiques peuvent prendre deux formes différentes de part et d'autre d'une limite de température que nous avons localisée à 920°C, pour fixer les idées.

. Pour des températures inférieures à 920°C, les grains sont équiaxes. La précipitation est intergranulaire en globules ou en petites aiguilles nettement plus fins qu'après refroidissement lent. Seul le vallonnement différencie ces structures de celles du domaine $\alpha + \beta + x$ (fig. 14).

. Pour une température de recuit supérieure, la quantité de métal transformé en β est suffisante pour que le refroidissement de certaines zones ex β conduise à une structure en aiguilles qui coexistent avec des zones équiaxes à vallonnement de concentration (fig. 16). La précipitation en petits globules ou en petits bâtonnets (fig. 26) est soit intergranulaire, soit interaciculaire.

Fig. 25 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 900°C
Refroidissement lent.
Double réplique.
G = 10 000

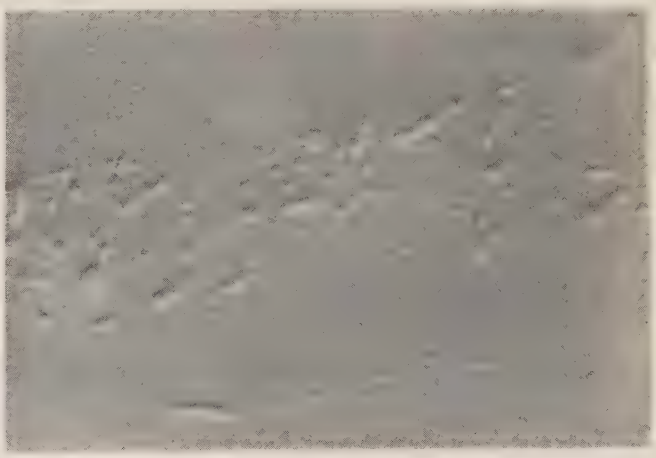


Fig. 26 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 950°C.
Refroidissement rapide.
Double réplique.
G = 10 000

.....

A partir du domaine β, les échantillons ont une caractéristique commune : l'ancienne structure β est rappelée par une macrographie visible dès la sortie du four à vide. On sait qu'il existe des relations d'orientation entre les cristaux de la phase α et ceux de la phase β mère. D'après ces relations $\{ (0001)_\alpha // (110)_\beta$ et $[1120]_\alpha // [111]_\beta \}$ établies par BURGERS (32), chaque cristal β peut donner 12 orientations α différentes. En fait les cristallites aciculaires propres à chacun des anciens grains β ne matérialisent que quelques unes de celles qui sont possibles. La précipitation interaciculaire forme alors une sorte de réticulage d'orientation fortement différente d'un ancien grain β à l'autre. Il en résulte alors une macorgraphie de l'ancienne structure α .

Suivant les vitesses de refroidissement, il faut noter des différences d'aspect profondes.

a) Le refroidissement rapide conduit à des ilôts d'aiguilles fines et géométriquement ordonnées (fig. 20). La précipitation interaiguille est petite (fig. 27).

b) Après refroidissement lent, les aiguilles sont remplacées par des grains ou colonies de grains plus ou moins aciculaires bien qu'encore un peu allongés (fig. 22). Les précipités sont répartis en bandes intergranulaires plus larges avec des ramifications à l'intérieur des grains (fig. 21). La structure des plages de précipités est très facilement résolue au microscope optique ; elle a un aspect eutectoïde plus aisément visible encore au microscope électronique (fig. 28).

Nous n'avons pas pu, par micrographie directe, déceler de vallonnement de concentration après traitement dans ce domaine, quelle que soit la vitesse de refroidissement.

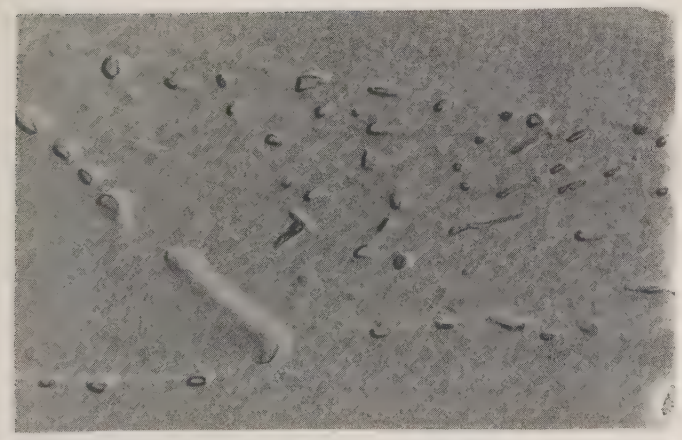


Fig. 27 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C
Refroidissement rapide.
Double réplique
G = 10 000

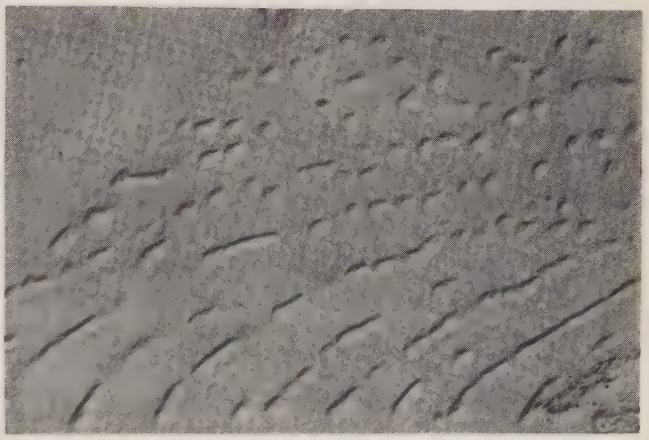


Fig. 28 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C
Refroidissement lent.
Double réplique
G = 10 000

.....

2.3 Discussion sur les différents aspects du vallonnement

Le vallonnement de concentration au voisinage des joints de grains est caractéristique d'un séjour isotherme dans le domaine ($\alpha + \beta$); qu'elle que soit la structure initiale.

Ainsi un chauffage dans le domaine ($\alpha + \beta$) sur une structure ex β, comme on peut le voir sur les figures 29 et 30 :

- conserve le caractère aciculaire de la structure.
- fait apparaitre un liseré interaciculaire (vallonnement),
- modifie la taille des aiguilles et des précipités de façon variable suivant le motif de la structure avant chauffage et suivant la vitesse de refroidissement final.

Pour faire disparaître le vallonnement, on peut soit porter l'alliage dans le domaine $\alpha + \beta + x$ ou dans le domaine β, soit chauffer très longtemps dans le haut du domaine α, par exemple 200 heures environ à 750°C. Dans ce dernier cas, le vallonnement disparait par diffusion tandis que les secondes phases coalescent.

Le fibrage d'hétérogénéité, généralement visible dans le Zircaloy 2, est le résultat de la déformation d'une structure ex ($\alpha + \beta$) : la structure représentée figure 14 conduit bien, après écrasement de 30 fois, à celle représentée figure 9.

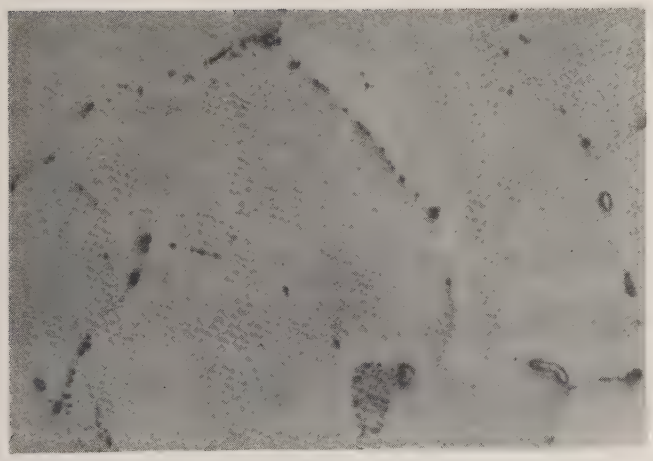


Fig. 29 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C. Refroidissement rapide puis recuit 3 h à 925°C et refroidi.
Structure aciculaire avec vallonnement de concentration.

G = 1000

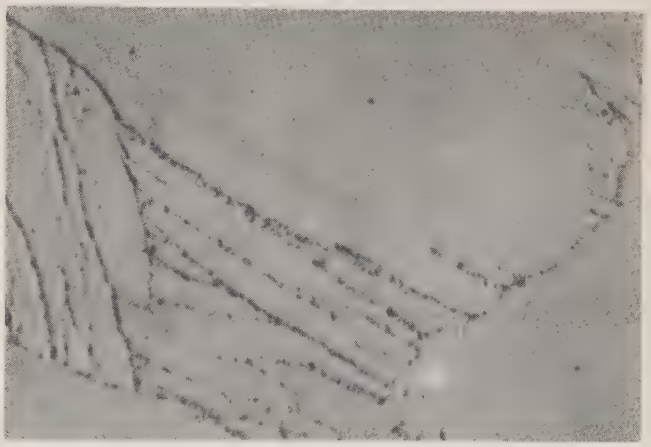
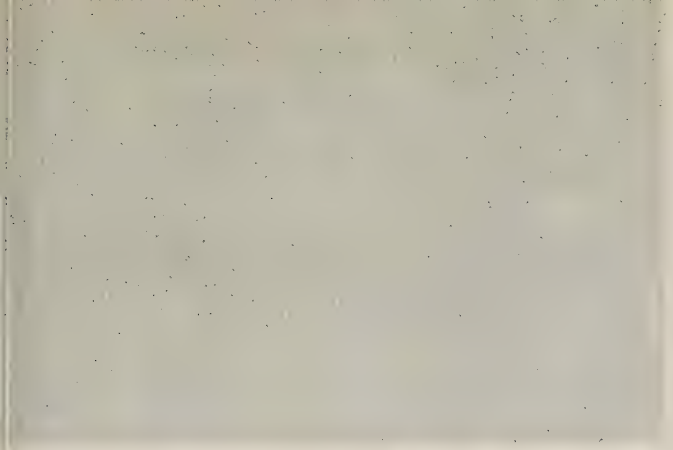
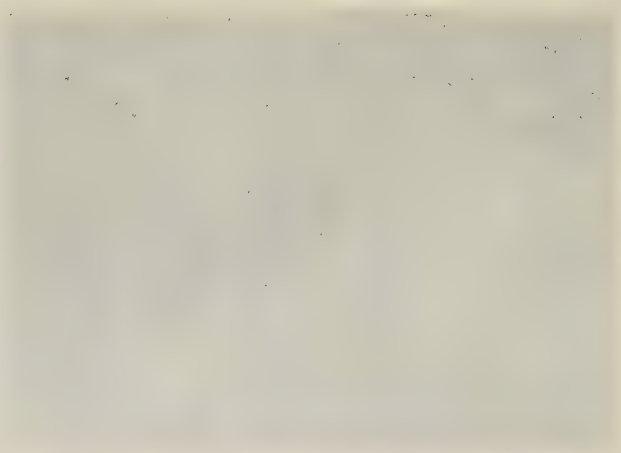


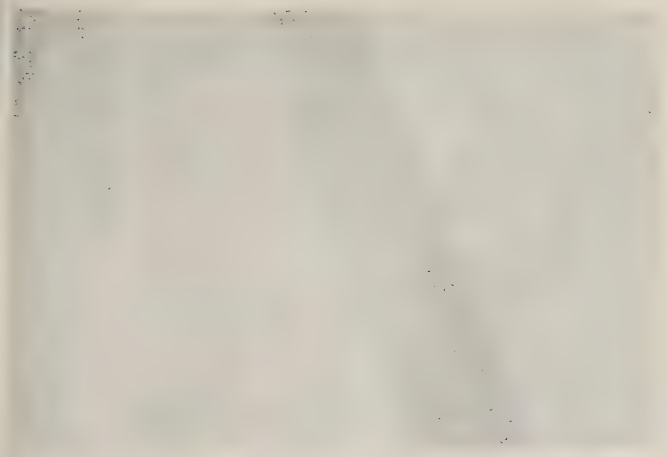
Fig. 30 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C. Refroidissement lent puis recuit 3 h à 925°C et refroidi rapidement.
Structure comportant de fines aiguilles au voisinage d'aiguilles plus grosses avec vallonnement de concentration.

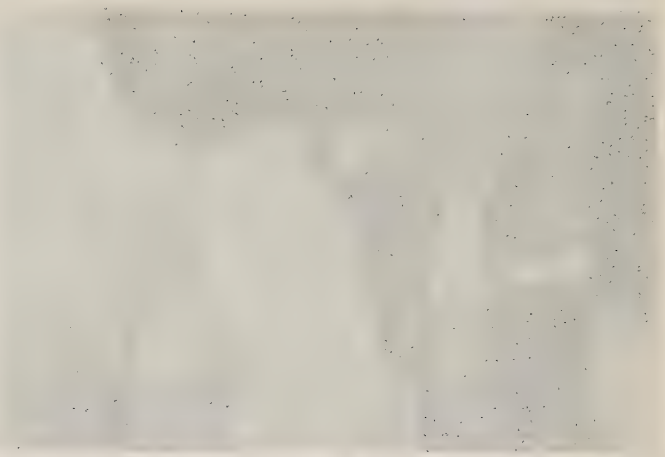
G = 1000

....









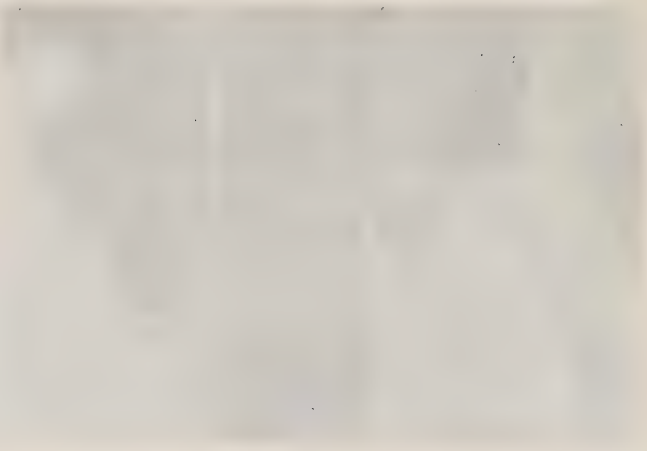


Fig. 31 - Zircaloy 2 laminé de 100 % (e = 0.5 mm) corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (24.3 mg/dm2). Précipitation d'aiguilles d'hydrure de Zirconium dans des plans parallèles au plan de laminage.
Lumière normale.. G = 1000

Fig. 32 - Zircaloy 2 laminé de 400 % (e=0.2 mm) corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (28,4 mg/dm2). Précipitation d'aiguilles d'hydrure de Zirconium dans des plans parallèles au plan de laminage.
Lumière normale. G = 1000

Fig. 33 Bâtonnet d'hydrure sur échantillon recuit à 750°C puis corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau à 400°C.
Double réplique.
G = 1000

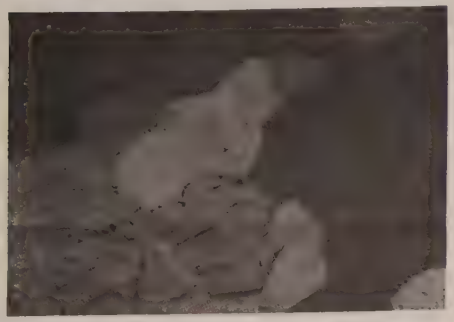


Fig. 34 - Zircaloy 2 laminé de 300 % (e = 0,25 mm) puis recuit 3 h à 750°C. Refroidi rapidement. Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (27,4 mg/dm2). Précipitation d'aiguilles d'hydrure de Zirconium.
Lumière polarisée. G = 1000

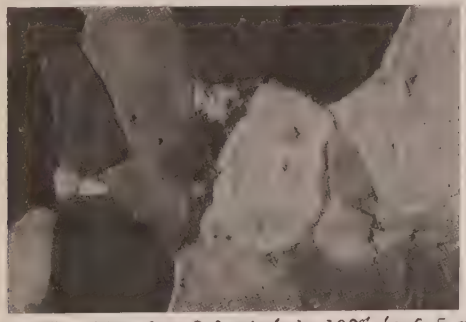


Fig. 35 - Zircaloy 2 laminé de 100% (e=0,5 mm) puis recuit 3 h à 875°C et refroidi rapidement. Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (25,2 mg/dm2). Précipitation de bâtonnets d'hydrure de Zirconium.
Lumière polarisée.. G = 1000

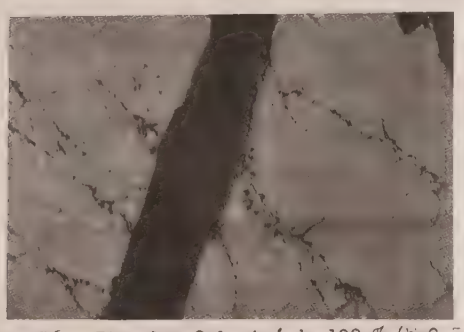


Fig. 36 - Zircaloy 2 laminé de 100 % (e=0.5 mm) puis recuit 3 h à 1050°C et refroidi rapidement. Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (30.4 mg/dm2). Précipitation de bâtonnets d'hydrure de Zirconium.
Lumière polarisée. G = 1000

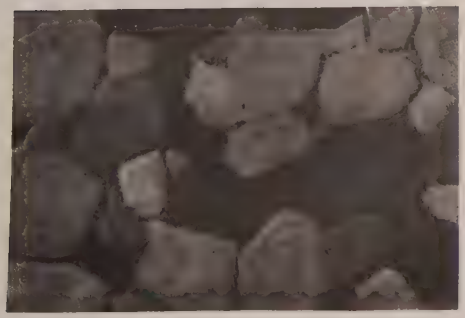


Fig. 37 - Zircaloy 2 laminé de 500 % (e = 0,16 mm) puis recuit 3 h à 875°C et refroidi rapidement. Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (25,5 mg/dm2). Précipitation d'hydrure de Zirconium sous forme de WIDMANSTATTEN.
Lumière polarisée. G = 1000

Fig. 38 - Zircaloy 2 laminé de 500 % (e=0,16 mm) puis recuit 3 h à 875°C et refroidi rapidement. Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (24,9 mg/dm2). Précipitation d'hydrure de Zirconium sous forme de WIDMANSTATTEN.
Lumière polarisée. G = 1000

Fig. 39 - Zircaloy 2 laminé de 100 % (e=0.5 mm) recuit 3 h à 1000°C et refroidi lentement. Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (49.6 mg/dm2). Précipitation d'hydrure de Zirconium sous forme de WIDMANSTATTEN
Lumière polarisée. G = 1000

2.4 Hydruration du Zircaloy 2 après 14 jours de corrosion par la vapeur d'eau à 400°C sous 105 kg/cm2.

Par voie micrographique et tout particulièrement par polissage électrolytique et oxydation anodique, on met en évidence, sur des échantillons ayant séjourné 14 jours dans la vapeur d'eau, des plaquettes d'hydrure de Zirconium. L'hydruration du Zirconium et du Zircaloy 2 a déjà été longuement étudié (10, 33, 34, 35). Bien que ce ne soit pas le sujet de notre étude, nous rapportons ci-après à toutes fins utiles quelques unes de nos observations micrographiques qui recoupent, en de nombreux points, celles d'autres auteurs.

- La répartition de l'hydrure est uniforme dans tout le volume de l'échantillon. Ce phénomène a été étudié par BERRY, VAUGHAN et WHITE (10) qui l'expliquent de la manière suivante.
  L'hydrogène soluble à plusieurs centaines de ppm à la température de l'essai de corrosion diffuse dans le métal par gradient de concentration à une vitesse telle qu'il ne se forme pas d'hydrure au voisinage de l'interface métal-oxyde. Par la suite, au refroidissement, la limite de solubilité est dépassée et des aiguilles d'hydrure précipitent dans toute la masse des échantillons peu épais.

- La concentration d'hydrure croît bien entendu fortement avec la surface spécifique de l'échantillon. Ainsi les figures 31 et 32 montrent deux échantillons dans lesquels la concentration d'hydrure croît en fonction inverse de l'épaisseur, pour une même surface exposée à la vapeur d'eau.

- L'hydrure se rencontre en général sous forme de fines aiguilles plus ou moins rectilignes (fig. 33). Elles forment des familles orientées parallèlement les unes aux autres à l'intérieur des grains, mais peuvent se situer parfois aux joints de grains (34), (fig. 31, 32, 34, 35, 36).
  Plus rarement l'hydrure révèle très nettement une structure de WIDMANSTATTEN (fig. 37, 38, 39). Il est difficile de trouver les facteurs régissant cette répartition de la précipitation.

- Pour les échantillons déformés par laminage, les aiguilles d'hydrure tendent à se localiser dans des plans parallèles au plan de laminage (fig. 31 et 32) comme cela était connu (35).
  Par contre, pour les échantillons recuits, l'hydrure précipite dans des plans cristallographiques qui sont, d'après LANGERON et LEHR (33), les plans $(10\bar{1}0)$.

.....

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA TENUE A LA CORROSION

.....

Voile de décapage
recouvrant
le métal

Partie essuyée
par
papier Joseph

Fig. 40 - Aspect du voile de décapage.
Lumière normale. G = 1,5

Voile de décapage
recouvrant
le métal

Partie essuyée
par
papier Joseph

Fig. 41 - Micrographie montrant que le voile est formé par de fines particules retenues à la surface de l'échantillon.
Lumière polarisée.
G = 400

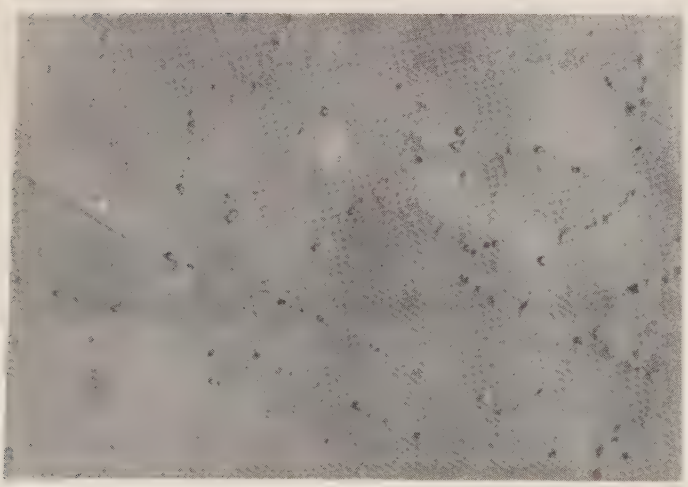


Fig. 42 - Structure β chauffée 200 h à 750
refroidissement rapide.
Coalescence des secondes phases.
Lumière normale.
G = 1

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA TENUE A LA CORROSION

1 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR L'ASPECT APRES DECAPAGE

Par décapage fluonitrique, un voile un peu gris irrégulier, plus ou moins important peut se former. Ce voile peu adhérent laisse un dépôt noirâtre sur un papier Joseph avec lequel on essuie l'échantillon. Il est constitué par une couche de fines particules retenues à la surface de l'échantillon (fig. 40). Il n'a pu être dissout par aucun des moyens chimiques que nous avons essayés (milieux acides, basiques ou réducteurs). Il a été vérifié que son essuyage par papier Joseph, seul moyen à notre connaissance capable de le faire disparaître (fig. 41) conduit, après test de corrosion, à un aspect noir plus franc.
Toutefois il ne semble pas que ce phénomène ait une incidence sur les autres critères de la tenue à la corrosion et de ce fait il ne s'avère pas très génant.
Il convient de signaler qu'il existe malgré tout des moyens chimiques ou structuraux de l'éviter. En effet deux facteurs essentiels conditionnent l'apparition de ces voiles :

- un facteur chimique : la pureté de l'acide nitrique. Ainsi nous n'avons jamais rencontré de tels voiles quand nous utilisions de l'acide R.P. pour analyses ; l'acide technique en produit toujours ; l'acide pur constitue un cas intermédiaire dans lequel le voile se produit très fréquemment ;
- un facteur structural : en effet, les voiles ne peuvent se former que dans deux cas :
  - . Sur du métal suffisamment corroyé et dont la structure est du type recristallisé en α avec net fibrage d'hétérogénéité.
  - . Après chauffage prolongé en α de n'importe quel type de structure. Pour le vérifier nous avons pratiqué des traitements à 750°C pendant 24 heures, 100 heures et 200 heures sur des tructures ex-$(\alpha + \beta) + x$, ex-$(\alpha + \beta)$ et ex-β refroidies rapidement. Après 24 heures, aucun échantillon ne présentait de voile. Après 100 heures, le voile est apparu sur les échantillons de structure initiale ex-$(\alpha + \beta) + x$ et ex-$(\alpha + \beta)$. Après 200 heures, les échantillons ex-β se couvraient à leur tour d'un voile.

Les examens micrographiques nous ont montré que ces recuits de très longue durée avaient pour conséquence de coalescer les secondes phases dans tous les échantillons (fig. 42). De plus, le vallonnement de concentration caractéristique des structures ex-$(\alpha + \beta)$ était fortement atténué, ce qui traduit une homogénéisation du titre de la solution solide.
Cependant il est difficile de trouver une explication reliant le voile de décapage aux aspects structuraux observés.

.....

2 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA TENUE A LA CORROSION

2.1 Influence de la température de traitement thermique

Il est bien établi que la préparation de surface conditionne en grande partie la tenue à la corrosion du Zircaloy 2. Ce point a été étudié par de nombreux auteurs tels SHANNON et GRIGGS (1), STANLEY KASS (2), RYNASIEWICZ (3). Au cours de nos propres essais nous avons pu observer de nombreuses dispersions qui masquaient parfois le comportement intrinsèque du métal. Ces variations étaient sensibles dans les gains de poids mais surtout dans les aspects des échantillons qui, pour un état structural identique, présentaient toute une gamme de teintes allant du noir brillant au gris terne et même au blanc. Ces dispersions semblant pouvoir être attribuées, dans la quasi totalité des cas aux conditions de décapage, il nous a paru nécessaire d'analyser l'influence des différentes conditions de décapage sur la tenue à la corrosion du Zircaloy 2. Nous avons par la suite limité l'influence de ce facteur.

2.1.1 Etude systématique de l'influence des conditions de décapage sur la tenue à la corrosion du Zircaloy

a) Choix des échantillons

Pour cette partie de l'étude nous avons utilisé le même métal que pour les examens micrographiques. Nous avons simplement sélectionné, d'après leur comportement typique vis-à-vis de la corrosion par la vapeur d'eau, trois états structuraux différents. Ce sont :

Etat 1 : Métal écroui de 100 % par laminage à froid à la fin du cycle classique de transformation (cf chapitre I).

Etat 2 : Métal écroui de 100 % par laminage à froid à la fin du cycle classique de transformation (cf chapitre I), puis traité 3 heures à 1000°C et refroidi lentement.
Cet état a été choisi pour sa mauvaise tenue à la corrosion.

Etat 3 : Métal écroui de 100 % par laminage à froid à la fin du cycle classique de transformation (cf chapitre I), puis traité 3 heures à 1000°C et refroidi rapidement.
Cet état a été retenu parce qu'il présente presque toujours de très bons aspects de surface après corrosion.

.....

b) Méthode expérimentale

Les échantillons ont été testés trois par trois dans des bains de décapage ou de rinçage d'un volume de 2 litres, ce qui représente une surface soumise au test de 40 cm2/l environ.

Nous avons considéré les facteurs suivants :

. Epuisement du bain de décapage
. Epuisement du bain d'arrêt
. Agitation dans les différents bains
. Temps de passage d'un bain à l'autre
. Remplacement du rinçage avec bain d'arrêt par un rinçage uniquement à l'eau distillée ou à l'eau de ville.

Les diverses variantes expérimentales réalisées sont résumées ci-dessous :

- Etude des conditions de décapage.

  . Conditions normales décrites précédemment (§ 2.4.1) avec bains neufs.
  . Utilisation d'un bain de décapage chargé en Zirconium (10 g/l) non régénéré, les bains de rinçage étant neufs.
  . Utilisation d'un bain de décapage chargé en Zirconium (10 g/l) régénéré par 3 % d'acide fluorhydrique ; bains de rinçage neufs. On sait en effet que pour le bain de décapage utilisé, la vitesse de dissolution est jugée insuffisante lorsqu'il contient 10 g/l de Zirconium (5 µ/mn) ; pour retrouver la vitesse initiale (10 µ/mn), il suffit alors d'ajouter 3 % en volume d'acide fluorhydrique à 40 % (4).

- Etudes des modifications apportées à la séquence normale de rinçage avec bain d'arrêt.

  . Utilisation d'un bain d'arrêt usagé (correspondant à un bain fluonitrique contenant 10 g/l de Zr) ; autres bains neufs.
  . Agitation supprimée dans le bain d'arrêt.
  . Suppression de l'agitation dans le bain HNO_3 1N ; bains neufs.
  . Durée de passage entre le bain de décapage et le bain d'arrêt : 5 secondes ; bains neufs.
  . Durée de passage entre le bain de décapage et le bain d'arrêt : 10 secondes ; bains neufs.
  . Durée de passage entre le bain d'arrêt et le bain HNO_3 1N : 10 secondes ; bains neufs.
  . Utilisation d'un bain de décapage usagé (10 g/l) et du bain d'arrêt correspondant. Autres bains neufs.
  . Utilisation d'un bain de décapage usagé (10 g/l) et du bain d'arrêt correspondant ; Suppression de l'agitation dans le bain d'arrêt ; autres bains neufs.

- Modification des conditions de rinçage.

  . Rinçage uniquement dans 2 litres d'eau distillée avec agitation.
  . Rinçage par jet d'eau de ville.

.....

TABLEAU VI - RESULTATS DES ESSAIS DE DECAPAGE

Conditions de décapage ou de rinçage	Echantillons Etat 1 Ecroui	Echantillons Etat 2 1000 L	Echantillons Etat 3 1000 R	Aspect Etat	Aspect Type	Conditions de décapage ou de rinçage	Echantillons Etat 1 Ecroui	Echantillons Etat 2 1000 L	Echantillons Etat 3 1000 R	Aspect Etat	Aspect Type
Conditions normales Bains neufs	20,7	45,3	24,3	1. 2. 3.	B C A	Pas d'agitations dans le bain d'arrêt. Bains neufs	27,4	43,0	38,6	1. 2. 3.	F H A
Conditions normales Bains neufs	28,6	45,5	30,8	1. 2. 3.	F G A	Pas d'agitations dans le bain HNO_3 1N Bains neufs	29,0	45,3	28,2	1. 2. 3.	G H A
Conditions normales Bains neufs	27,8	50,6	29,0	1. 2. 3.	B C A	Pas d'agitations dans le bain HNO_3 1N Bains neufs	26,6	44,8	27,9	1. 2. 3.	F C A
Conditions normales Bains neufs	27,7	52,0	28,5	1. 2. 3.	F F A	Bains neufs. 5 secondes entre décapage et bain d'arrêt	23,1	46,8	24,6	1. 2. 3.	B C A
Décapage 10g/l non régénéré bains de rinçage neufs	28,0	54,9	32,4	1. 2. 3.	B E A	Bains neufs. 10 secondes entre décapage et bain d'arrêt	37,9	45,3	23,8	1. 2. 3.	B C A
Décapage 10g/l, regénéré (3 %) bains de rinçage neufs	29,6	54,3	30,9	1. 2. 3.	G H F	Bains neufs. 10 secondes entre décapage et bain d'arrêt	27,7	51,7	27,8	1. 2. 3.	F C A
Décapage 10g/l non régénéré Bain d'arrêt usagé Autres bains neufs	30,2	54,1	29,7	1. 2. 3.	G G A	Bains neufs. 10 secondes entre bain d'arrêt et bain HNO_3 1N	25,8	46,3	28,8	1. 2. 3.	B C A
Décapage 10g/l non régénéré Bain d'arrêt usagé et non agité. Autres bains neufs	31,2	50,6	32,5	1. 2. 3.	H H A	Bains neufs. 10 secondes entre bain d'arrêt et bain HNO_3 1N	28,0	48,4	31,0	1. 2. 3.	B C A
Décapage neuf Bain d'arrêt usagé Autres bains neufs	28,0	48,1	30,2	1. 2. 3.	G H F	Décapage neuf Rinçage à l'eau distillée	35,5	53,6	31,2	1. 2. 3.	E E F
Décapage neuf Bain d'arrêt usagé Autres bains neufs	28,7	51,7	30,3	1. 2. 3.	H H A	Décapage neuf Rinçage par jet d'eau de Ville	23,4	44,8	25,6	1. 2. 3.	B C A
Pas d'agitation dans le bain d'arrêt Bains neufs	28,7	51,6	29,8	1. 2. 3.	G H A	Décapage neuf Rinçage par jet d'eau de ville	24,4	47,4	29,7	1. 2. 3.	B C A

Légende :

Aspect des échantillons

- A : Noir brillant
- B : Noir brillant sous voile partiel et irrégulier
- C : Noir satiné
- D : Terne
- E : Gris
- F : Trace de produits blancs
- G : Produits blancs abondants
- H : Produits blancs très abondants

Etat 1 : Métal déformé de 100 % par laminage à froid à la fin du cycle classique de transformation.

Etat 2 : Métal déformé de 100 % par laminage à froid à la fin du cycle classique de transformation puis traité 2 h à 1000°C et refroidi lentement.

Etat 3 : Métal écroui de 100 % par laminage à froid à la fin du cycle classique de transformation puis traité 3 heures à 1000°C et refroidi rapidement.

c) Résultats

On estime qu'une tenue à la corrosion satisfaisante est caractérisée par un gain de poids de 28 ± 10 mg/dm2 après 14 jours et par un film régulier, adhérent, de teinte noire et d'aspect brillant.

On sait que de mauvaises conditions de rinçage produisent une véritable contamination des surfaces par rétention de fluorures (2, 3).

Comme on le verra par la suite en étudiant l'influence simultanée de la structure et du décapage certaines structures sont plus ou moins sensibles à la qualité du décapage.

Pour les plus sensibles, un mauvais décapage conduit toujours à un film blanchâtre avec break-away précoce et gains de poids importants. Pour des structures moyennement sensibles, des décapages mal faits, conduisent souvent à de mauvais résultats. Dans ce cas, la vitesse de corrosion initiale est accélérée puis elle se ralentit quelque peu. Dans ces conditions, dès les trois premiers jours, les gains de poids prennent une valeur supérieure à la moyenne d'une quantité qui peut atteindre une dizaine de mg/dm2. De ce fait, le break-away qui commence toujours à se manifester, sauf accidents localisés, lorsque le gain est supérieur à 40 mg/dm2, est plus précoce.
Avec des structures peu sensibles, de mauvaises conditions de décapage conduisent à une légère augmentation de la vitesse de corrosion initiale. Cependant, la vitesse de corrosion redevient rapidement normale. Elle est alors caractéristique d'un métal sain quoi que le film d'oxyde au lieu d'être d'un noir très franc montre parfois des traces de produits de corrosion blancs.

Au cours de nos expériences, nous avons mesuré les gains de poids du métal, mais dans ce qui va suivre, nous avons surtout porté un jugement d'après l'aspect du film d'oxyde. En effet un aspect qui n'est pas noir brillant étant douteux, les utilisateurs refusent de courir le risque, même s'il n'est pas encore démontré que cet aspect n'est pas nécessairement un indice de mauvaise tenue à la corrosion. Les aspects de surface ont été classés par ordre de qualité décroissants en plusieurs catégories :

A : noir brillant
B : noir brillant sous voile partiel et irrégulier
C : noir satiné
D : terne
E : gris
F : trace de produits blancs
G : produits blancs abondants
H : produits blancs très abondants.

Sur la figure 46 (p.36), on verra la représentation de quelques uns de ces aspects superficiels caractéristiques en relation avec la structure du métal sous-jacent. Le Tableau VI rassemble les résultats de nos essais. Un examen de ces résultats nous a permis de classer ainsi les conditions de décapage et de rinçage.

.....

Conditions à proscrire rigoureusement :
Ce sont, par ordre de nocivité décroissante :

. Rinçage unique dans une quantité limitée d'eau distillée.
. Utilisation d'un bain d'arrêt usagé (correspondant à un bain de décapage chargé à 10 g/l de Zirconium).
. Utilisation d'un bain fluonitrique usagé (10 g/l de Zr). D'après RYNASIEWICZ (3) le bain d'attaque s'épuise à la longue avec formation de tétrachlorure trihydraté de Zirconium ($Zr F_4 3 H_2 O$), ces résidus de fluorures étant particulièrement génants pour le décapage. Il est important de noter qu'une recharge en HF n'est convenable que pour redonner au bain de décapage son activité initiale. Cette recharge n'améliore en aucune façon la qualité du décapage. Les décapages de finition très soignés doivent donc être faits de préférence avec des bains peu chargés en Zr, les bains rechargés en HF pouvant malgré tout être utilisés pour des décapages intermédiaires.
. Manque d'agitation dans les différents bains.
. Prolongation du temps d'attente entre les bains fluonitrique et d'arrêt. (Il faut éviter de dépasser des temps de l'ordre d'une dizaine de secondes.)

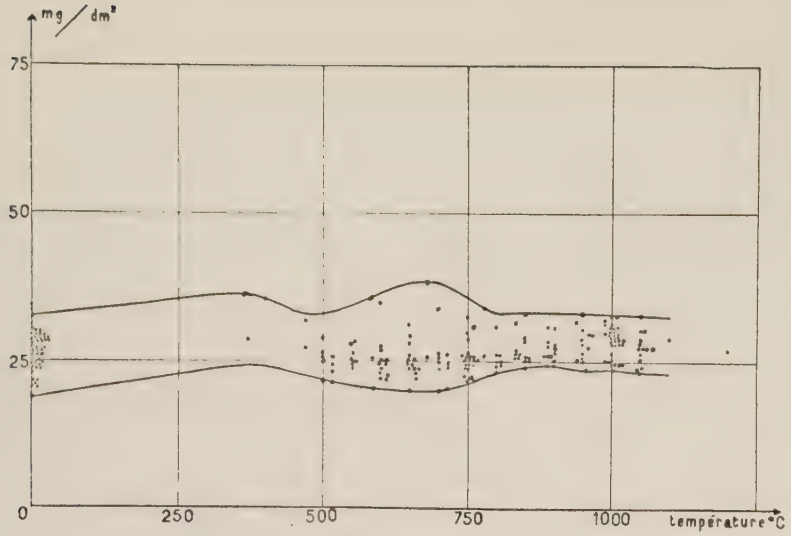
Conditions à éviter si possible
Prolongation des temps d'attente entre les autres bains.

Conditions normales de décapage et de rinçage
Les rinçages avec bain d'arrêt et bain nitrique doivent être considérés avec une certaine circonspection. En effet, même dans les cas de décapages effectués dans les meilleures conditions, on peut aboutir à des aspects de surface légèrement défectueux (les gains de poids restant malgré tout voisins de la normale).
Il semble que le bain d'arrêt soit responsable de ces "accidents de décapage", il paraît très sensible à des contaminations dont la cause nous est inconnue. Il est probable que son pouvoir complexant s'épuise rapidement et de façon irrégulière en relation avec des facteurs qui ne sont pas sous contrôle.

Rinçage par jet d'eau de ville
Ce mode de rinçage donne des aspects de surface excellents et les plus faibles gains de poids. Il permet d'obtenir des résultats souvent meilleurs que ceux auxquels conduisent des rinçages normaux avec bain d'arrêt et bain HNO_3 1N.
Il semble donc préférable d'utiliser cette méthode de rinçage chaque fois qu'on le peut, c'est-à-dire au moins pour des pièces de forme simple et de dimensions modestes. Le jet d'eau suffit à éliminer suffisamment les fluorures.

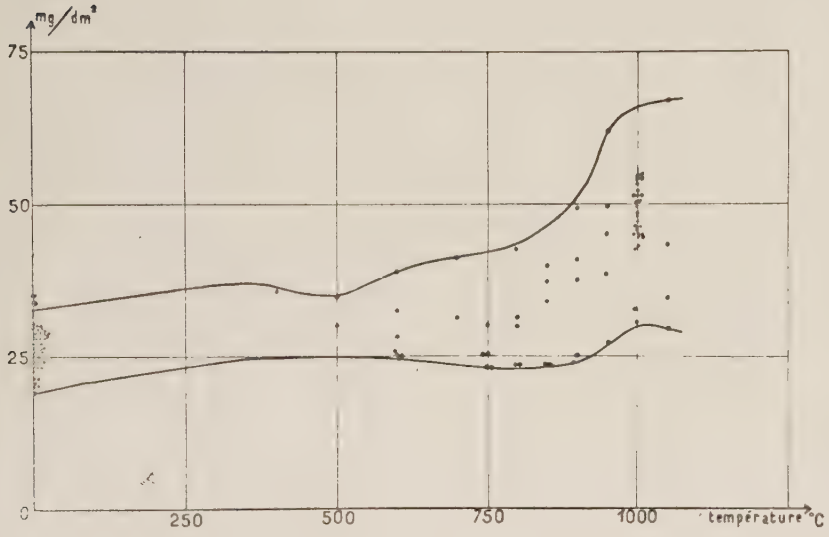
Il faut noter d'autre part qu'un maintien pendant 24 heures en eau à 310°C sous 105 bars des échantillons dans l'autoclave, réduit sensiblement les effets désastreux de mauvais rinçages, ce maintien constituant en lui-même, comme nous l'avons déjà signalé, un rinçage très efficace. On peut donc, en opérant de cette manière être moins exigeant sur les qualités du décapage ou plutôt du rinçage après décapage.

.....



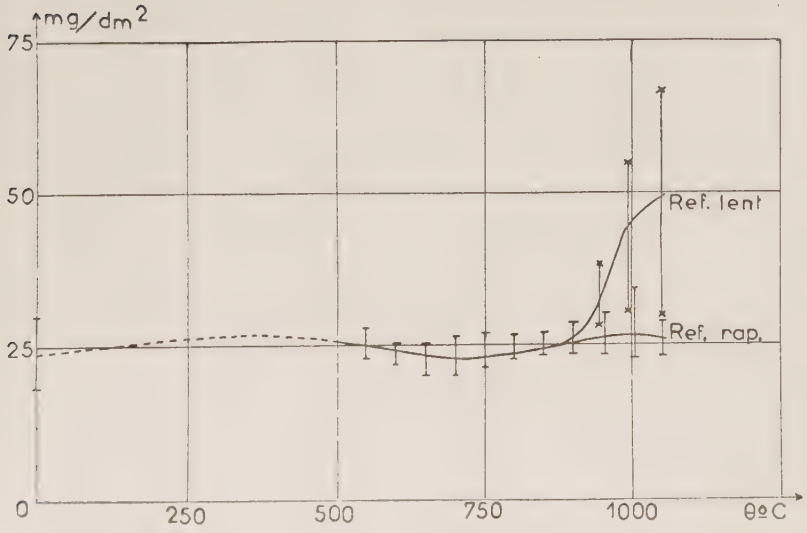
Refroidissement rapide : Gain de poids en fonction de la température de recuit sous vide (3 h)

Fig. 43 - Refroidissement rapide. Résultats expérimentaux des essais de corrosion, toutes qualités de décapage réunies.



Refroidissement lent : Gain de pords en fonction de la température de recuit sous vide (3h)

Fig. 44 - Refroidissement lent. Résultats expérimentaux des essais de corrosion, toutes qualités de décapage réunies.



Courbes moyennes : gain de poids en fonction de la température de recuit sous vide (3 heures)

Fig. 45 - Résultats, en tenant compte uniquement des décapages corrects, définis ci-contre.

2.1.2 Influence de la température de traitement thermique

L'influence de la qualité du décapage étant établie, nous avons étudié celle de la structure et les interactions entre ces deux facteurs. Des traitements thermiques de 3 heures ont été effectués à différentes températures sur des prélèvements corroyés et écrouis selon la séquence définie au chapitre 1. Ces échantillons ont été soumis au test de corrosion.

a) Gain de Poids

Les résultats chiffrés de nos essais ont été reportés Tableaux VII, VIII, IX, X. (p. 32, 33 et 34). Les échantillons des Tableaux VII et IX ont été préparés par un décapage correct effectué dans les conditions suivantes :

. Le bain fluonitrique contient moins de 10 g/l de Zr.
. Le rinçage est effectué :
  - soit par jet d'eau de ville,
  - soit suivant la séquence normale avec bain d'arrêt, les différents bains de rinçage ayant été utilisés pour un nombre d'échantillons égal au nombre décapés dans le bain fluonitrique.

Les Tableaux VIII et X rassemblent les résultats obtenus avec certaines des conditions de préparation de surface volontairement déréglées. En particulier, nous avions des bains de décapage et d'arrêt usagés et nous avions diminué l'agitation dans les bains. L'influence de la vitesse de refroidissement ressort de la comparaison des figures 43 et 44 sur lesquelles on a rassemblé tous les chiffres expérimentaux de façon à montrer en outre la dispersion due à des variations dans la qualité du décapage. La figure 45 représente la courbe moyenne obtenue avec les meilleures conditions de décapage seulement. La dispersion, dans ce cas, représente donc la dispersion propre à chacune des structures, le facteur préparation de surface ayant été éliminé le plus possible.

L'examen des résultats montre que les risques pour la tenue à la corrosion sont plus associés à des conditions de décapage peu reproductibles qu'à la tenue à la corrosion intrinsèque due au métal. Cependant certains points peuvent être dégagés :

. Quand le refroidissement a été lent, le Zircaloy 2 est toujours plus sensible surtout si la phase β apparaît (fig. 45).
. Quand le refroidissement a été rapide, le domaine qui paraît le plus sensible aux conditions de décapage est le domaine α. C'est en effet pour les échantillons traités dans ce domaine de température que nous avons trouvé les résultats les meilleurs, comme les moins bons, les variations demeurant malgré tout réduites (fig. 43).
. Quand le refroidissement est rapide, la température influe extrêmement peu sur le gain de poids moyen (fig. 45).
. La vitesse de refroidissement à partir d'une température située dans le domaine α semble ne jouer aucun rôle sur le gain de poids moyen (fig. 45).

Il apparaît donc bien qu'il existe une influence de l'état structural sur la tenue à la corrosion, cependant les conditions de préparation de surface peuvent la remettre en question. En tout état de cause, la tenue à la corrosion est conditionnée par l'ensemble structure et préparation de surface.

....

TABLEAU VII - GAIN DE POIDS APRES 14 jours EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UN TRAITEMENT THERMIQUE DE 3 heures, SUIVI D'UN REFROIDISSEMENT RAPIDE APRES DEFORMATION DE 100 % PAR LAMINAGE A FROID A LA FIN DU CYCLE CLASSIQUE DE TRANSFORMATION. RESULTATS OBTENUS APRES UN DECAPAGE CORRECT.

TEMPERATURE °C	GAIN DE POIDS (mg/dm2)								
N.T.	23,8 26,9	24,3 23,9	30,0 22,0	27,9 24,7	21,5 19,9	26,6	28,4	20,7	24,4
370	28,9								
400	20,9	22,0							
470	27,2								
500	21,6	25,6	20,8	22,6					
515	21,2	23,2							
550	25,6	27,9	24,8	24,0					
585	26,5								
600	24,1	23,3	22,0	24,9	22,2	23,7			
610	22,4	25,0							
650	24,4	18,9	23,9						
660	25,1	24,8	21,9	24,0					
680	25,9								
700	24,1	24,7	26,6	19,8	23,8				
715	21,5	24,8							
750	26,4 21,8	26,1 22,7	26,0	21,7	21,6	25,3	21,3	25,4	30,0
760	21,8	25,3							
800	26,8	25,3	23,9	25,6	23,4				
835	27,0	26,8	26,3	25,8					
850	25,2	24,1	25,1						
875	25,7	28,3							
890	24,4	26,2	28,2	26,3	26,1	28,7			
900	24,3	25,4	26,4						
950	26,9	25,5	23,9	25,2	30,7	26,4	25,8	28,9	
960	29,7								
990	25,3	31,9	25,2						
1000	30,4	26,5	24,5						
1050	29,1	27,5	23,6	23,4	24,1	27,6	26,8	23,1	24,6
1100	28,9								
1190	27,1								

.....

TABLEAU VIII - GAIN DE POIDS APRES 14 jours EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UN TRAITEMENT THERMIQUE DE 3 heures, SUIVI D'UN REFROIDISSEMENT RAPIDE, APRES DEFORMATION DE 100 % PAR LAMINAGE A FROID A LA FIN DU CYCLE CLASSIQUE DE TRANSFORMATION. RESULTATS OBTENUS APRES UN DECAPAGE DEREGLE.

TEMPERATURE °C	GAIN DE POIDS (mg/dm2)								
N.T.	30,0 34,4	31,7 24,1	32,5	24,3	28,7	26,0	25,8	28,0	25,1
370	36,3								
400	35,8								
470	32,2								
500	29,2	26,7	25,8						
515	24,6	25,3							
550	28,7	25,0	26,6						
585	35,9								
600	27,7	27,0	26,2						
610	29,5	31,3	22,3	25,1					
650	25,4	28,4							
660	26,1	24,0	23,1						
680	38,3								
700	34,1	25,3	25,8						
715	24,4	26,4							
750	24,1	26,5	25,8	32,9	29,1	25,3	24,0		
760	31,0	24,7	25,3						
800	30,9	26,0	23,4						
835	31,8	26,7							
850	28,4	25,2	33,7	25,3	29,3				
890	31,0	28,0							
900	30,8	26,9							
950	33,3	31,8	28,1	29,0					
960	29,9	27,5							
990	32,1								
1000	30,4	28,2							
1050	33,0	26,6							

.....

TABLEAU IX - GAIN DE POIDS APRES 14 jours EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UN TRAITEMENT THERMIQUE DE 3 heures, SUIVI D'UN REFROIDISSEMENT LENT, APRES DEFORMATION DE 100 % PAR LAMINAGE A FROID A LA FIN DU CYCLE CLASSIQUE DE TRANSFORMATION. RESULTATS OBTENUS APRES UN DECAPAGE CORRECT.

TEMPERATURE °C	GAIN DE POIDS (mg/dm2)			
600	25,9	25,2	25,1	24,9
750	25,6	22,9	22,7	25,4
800	23,5	23,5		
850	23,3	23,3		
900	24,0	25,0		
950	27,3	38,6		
1000	30,5	32,7	54,8	
1050	29,6	34,4	67,0	

TABLEAU X - GAIN DE POIDS APRES 14 jours EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UN TRAITEMENT THERMIQUE DE 3 heures, SUIVI D'UN REFROIDISSEMENT LENT, APRES DEFORMATION DE 100 % PAR LAMINAGE A FROID A LA FIN DU CYCLE CLASSIQUE DE TRANSFORMATION. RESULTATS OBTENUS APRES UN DECAPAGE DEREGLE.

TEMPERATURE °C	GAIN DE POIDS (mg/dm2)		
400	35,7		
500	30,0	34,9	
600	32,4	39,0	28,1
700	31,6	41,6	
750	30,2		
800	30,0	42,9	31,6
850	34,1	37,4	40,0
900	37,4	49,6	40,9
950	62,5	49,6	45,1
1000	49,6		
1050	43,5		

.....

b) Aspect des films d'oxyde

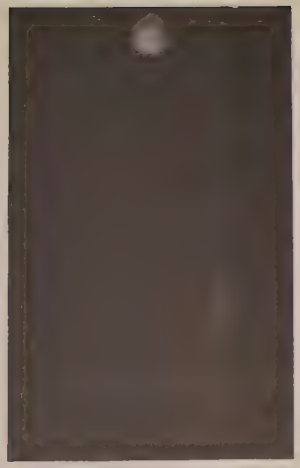
Nous avons noté dans le Tableau XI, pour chaque type de structure l'aspect le meilleur et l'aspect le plus mauvais que nous avons obtenu avec les échantillons dont le gain de poids a été étudié au paragraphe précédent.

TABLEAU XI - ASPECT SUPERFICIEL DES FILMS D'OXYDE EN FONCTION DE L'ETAT STRUCTURAL DU METAL.

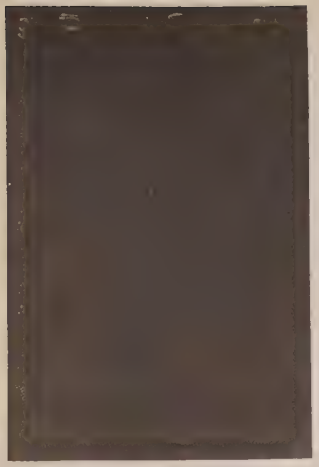
VITESSE DE REFROIDISSEMENT	TYPE DE STRUCTURE	ASPECT LE MEILLEUR	ASPECT LE PLUS MAUVAIS
	Ecrouie depuis α	Noir brillant sous voile de décapage partiel et irrégulier B[⊕]	Produits blancs peu abondants G[⊕]
Lente	Recristallisée α	Noir brillant sous voile de décapage partiel et irrégulier B	Produits blancs peu abondants G
	ex$(\alpha+\beta)$ + x	Pas de voile de décapage Noir brillant A	Beaucoup de produits blancs H
	ex$(\alpha+\beta)_1$	Pas de voile de décapage Noir brillant A	Les produits blancs recouvrent l'échantillon H
	ex$(\alpha+\beta)_2$	Pas de voile de décapage Noir brillant. Fibrage de points gris fréquent A	Les produits blancs recouvrent l'échantillon H
	ex β	Pas de voile de décapage Macrographie Noir satiné C	Les produits blancs recouvent l'échantillon H
Rapide	Recristallisée α	Noir brillant sous voile de décapage partiel et irrégulier A	Traces de produits blancs F
	ex$(\alpha+\beta)$+ x	Pas de voile de décapage Noir brillant A	Traces de produits blancs F
	ex$(\alpha+\beta)_1$	Pas de voile de décapage Noir brillant A	Produits blancs peu abondants G
	ex$(\alpha+\beta)_2$	Pas de voile de décapage Noir brillant A	Produits blancs peu abondants. Fibrage de points gris ou blancs G
	ex β	Pas de voile de décapage Noir brillant Macrographie A	Noir satiné Macrographie C

[⊕] La codification de l'aspect des échantillons est indiquée dans la légende du Tableau VI (p. 29).

.....



1
(Aspect A)

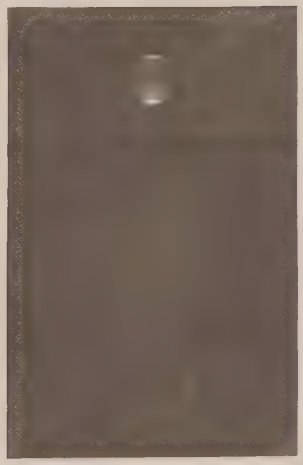


2
(Aspect B)

3
(Aspect A)

4
(Aspect C)

5
(Aspect C)



6
(Aspect F)

7
(Aspect H)

Fig. 5 - Aspect superficiel des films d'oxyde

1 Noir brillant (domaine ex (α + β) + x)

2 Noir brillant sous voile de décapage partiel et irrégulier (domaine α)

3 Noir brillant avec macrographie (domaine ex β rapide)

4 Noir satiné avec macrographie fine (domaine ex-β lent)

5 Noir satiné avec aspect fibré (domaine ex (α + β)2 rapide)

6 Traces de produits blancs (domaine α rapide)

7 Produits blancs très abondants (domaine ex-β lent).

La codification des aspects est donnée en légende du Tableau VI (p 29).

La figure 46 donne un exemple des différents aspects observés. Comme pour les gains de poids, c'est surtout la tendance à donner des films voilés de gris ou de blanc en fonction de la structure et de la qualité de la préparation de surface qui est concernée ; elle évolue de façon assez systématique d'un type de traitement thermique à l'autre.

- La structure α présente, comme il a déjà été dit, un voile de décapage partiel et irrégulier, qui cache la couleur réelle du film d'oxyde noir, lorsque le bain de décapage contient un acide nitrique de pureté inférieure à celle de l'acide R.P.
- La structure $ex(\alpha + \beta) + x$ présente une tendance au noir brillant un peu supérieure à celle de la structure α.
- Avec la structure $ex(\alpha + \beta)$ on note une teinte plutôt un peu moins brillante qu'avec la structure $ex(\alpha + \beta) + x$, avec apparition d'un aspect fibré dans la direction du laminage.
- Les échantillons chauffés dans le domaine β et refroidis rapidement sont toujours noir brillant, Inversement, le maximum de mauvais résultats est obtenu avec les échantillons refroidis lentement même lorsqu'on les prépare dans les meilleures conditions de décapage connues. C'est après chauffage dans ce domaine qu'apparaît une macrographie d'anciens grains β.
- les refroidissements lents sont plus dangereux que les refroidissements rapides.
- D'une manière générale c'est après refroidissement lent que le Zircaloy 2 risque le plus de se recouvrir de produits de corrosion blancs tandis qu'après refroidissement rapide, ceux-ci ne sont jamais abondants, tout au moins dans certaines limites raisonnables de conditions de décapage.

.....

Fig. 47 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à 1050°C. Refroidi rapidement. Structure ex β. Lumière normale. G = 400

Fig. 48 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à 1[illegible]°C. Refroidi lentement. Structure ex β. Lumière normale. G = 400

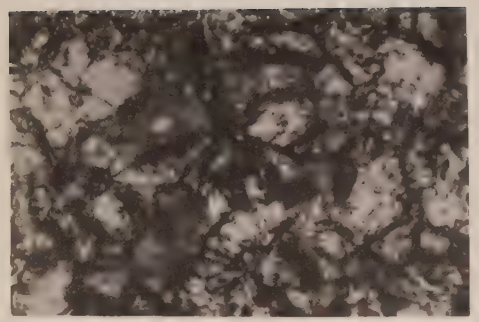


Fig. 49 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à [illegible]0°C. Refroidi lentement Structure ex $(\alpha + \beta)_1$. Lumière normale. G = 400

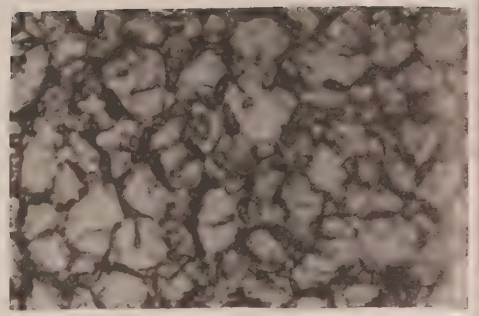


Fig. 50 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à 810°C. Refroidi rapidement. Structure ex $(\alpha + \beta +$ Lumière normale. G = 400

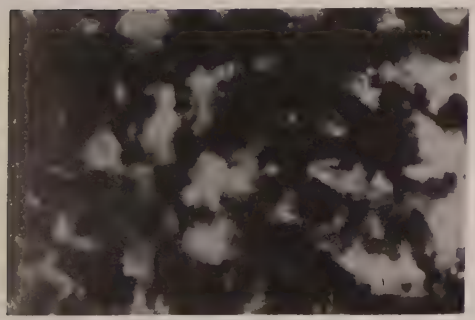


Fig. 51 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à 800°C. Refroidi lentement. Structure ex $(\alpha + \beta) +$ x Lumière polarisée. G = 400

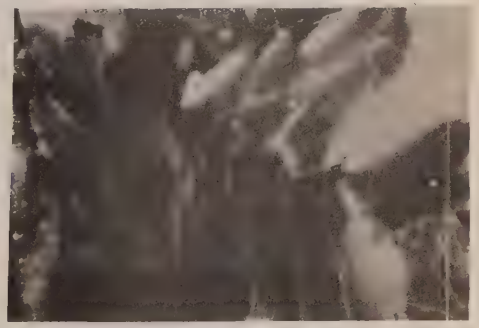


Fig. 52 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à 1000°C. Refroidi lentement. Structure ex β. Meme plage que figure 48. Lumière polarisée. G = 400

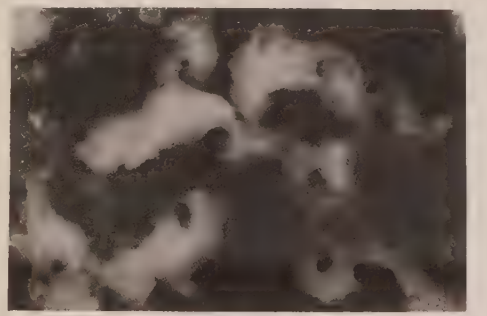


Fig. 53 - Aspect superficiel du film d'oxyde (14 j). Echantillon recuit à [illegible]00°C. Refroidi lentement Structure ex $(\alpha + \beta)_1$. Meme plage que figure 49 Lumière polarisée. G = 400

Fig. 54 - Aspect superficiel du film d'oxy[illegible] (14 j). Echantillon recuit à 800°[illegible] Refroidi rapidement Structure [illegible] $(\alpha +$ [illegible] Même plage que figure 50. Lumière polarisée G = [illegible]

Aspect micrographique des échantillons corrodés (examen de la surface du film d'oxyde).

L'aspect micrographique des échantillons corrodés est étroitement lié à la structure du métal dont on retrouve une image assez fidèle dans le film d'oxyde (fig. 47 à 50).

Un examen en lumière polarisée révèle des régions noires et des régions blanches (fig. 51 à 54). WANKLYN, DEMANT et JONES (13) expliquent l'existence des régions blanches par le fait qu'elles seraient pénétrées par un réseau de microcrevasses. De multiples réflexions de la lumière dans celles-ci la dépolariseraient. Certaines crevasses de grande dimension sont d'ailleurs visibles au microscope optique (fig. 48 à 52). Les régions noires seraient par contre non crevassées au alors suffisamment opaques pour être dans l'impossibilité de transmettre la lumière.

Les zones blanches révélées par la lumière polarisée correspondent aux produits de corrosion blancs (fig. 51 à 53).

En l'absence de produits de corrosion blancs, on n'observe plus, en lumière polarisée, que de petits points blancs perceptibles sur le fond noir de la micrographie (fig. 54).

.....

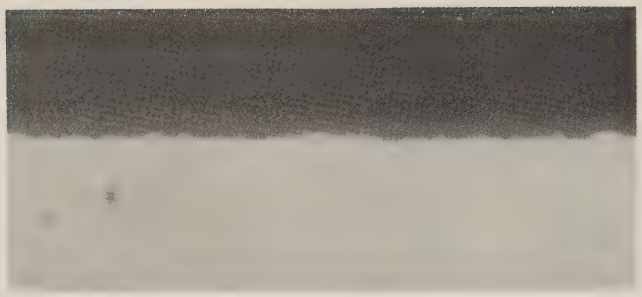


Fig. 55 - Film d'oxyde d'épaisseur uniforme (14 jours).
Lumière normale.

G = 1600

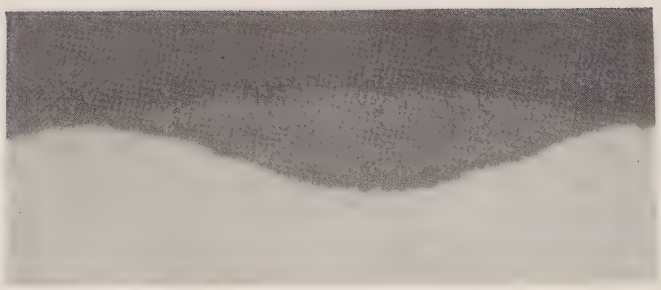


Fig. 56 - Film d'oxyde ondulé sur structure ex ($\alpha + \beta$)
refroidie lentement.
Lumière normale.

G = 1600

2.2 Epaisseur des films d'oxyde après 14 jours de corrosion

L'aspect des films d'oxyde en coupe est en relation avec l'état structural du métal.

Les structures du type α, refroidies rapidement ou lentement conduisent à des films d'oxyde d'épaisseur uniforme (2 à 3 μ), (fig. 55).

Pour les structures d'origine $\alpha + \beta$ ou β, la vitesse de refroidissement constitue un facteur important : sur les échantillons refroidis rapidement les films sont minces et d'épaisseur assez uniforme (2 à 3 μ), sur les échantillons refroidis lentement, ils sont en général plus épais et ont une épaisseur irrégulière (fig. 56, 59, 61, 62) en relation, comme nous le verrons plus loin, avec la structure du métal sous-jacent. Le break-away s'amorce par une fissuration des films irréguliers.

Les structures du type ex $(\alpha + \beta) + x$ constituent un cas intermédiaire.

Dans tous les cas, le front d'oxydation n'est pas parfaitement plan : il est formé par une succession de petites cuvettes de diamètre inférieur ou égal au micron (fig. 55 et 56).

La qualité du décapage influe aussi sur l'épaisseur du film d'oxyde et la forme du front d'oxydation. A la suite d'un décapage incorrect les films sont beaucoup plus irréguliers.

Même sur des structures peu sensibles on peut observer, du fait de la rétention de fluorures, des pénétrations comme celles représentées sur la figure 57. Mais l'expérience a montré que les structures obtenues par refroidissement lent depuis le haut du domaine ($\alpha + \beta$) ou depuis le domaine β s'oxydent de façon encore bien plus rapide et irrégulière lorsque leur surface est décapée de façon incorrecte : ceci se traduit par des amorces précoces de break-away.

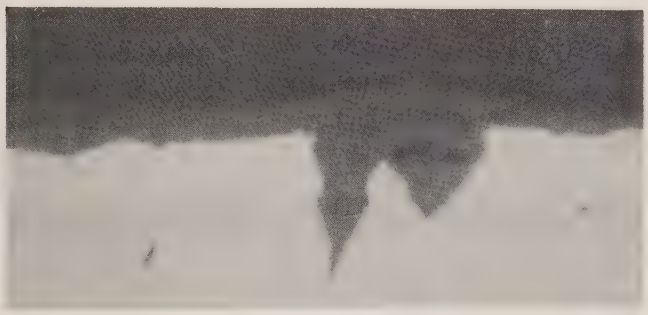


Fig. 57 - Film d'oxyde : pénétration en relation avec des produits blancs (14 jours). Lumière normale.

G = 1600

.....

TABLEAU XII - EPAISSEUR DU FILM D'OXYDE EN MICRONS EN FONCTION DU GAIN DE POIDS EN mg/dm2 APRES 14 JOURS DE CORROSION.

e (μ)	mg/dm2	e (μ)	mg/dm2	e (μ)	mg/dm2	e (μ)	mg/dm2
2,0	21,7	2,4	33,0	4,6	38,2	4,9	45,3
2,0	22,1	2,7	33,7	2,7	38,8	2,8	45,6
2,0	22,2	2,4	34,0	2,9	38,8	5,2	45,8
2,0	24,1	2,6	34,4	3,1	38,8	4,6	48,1
2,0	24,1	3,0	34,8	3,2	39,0	4,4	48,4
2,0	24,8	3,2	34,8	2,9	39,2	5,3	49,7
2,0	24,8	2,2	35,0	3,2	39,4	3,9	50,2
2,5	26,0	2,9	35,0	3,3	39,5	5,0	53,6
2,6	29,7	4,0	35,1	2,8	39,9	5,1	54,3
2,8	29,9	2,9	35,4	2,9	39,9	5,5	57,1
2,5	31,0	3,2	35,6	2,8	40,4	4,8	57,6
2,9	31,7	3,3	35,6	2,9	40,5	5,9	58,8
1,9	31,8	3,4	35,6	4,4	41,1	4,6	60,4
2,2	31,8	3,0	35,9	4,3	42,3	5,5	64,1
2,7	32,0	3,0	36,0	3,0	42,8	5,7	66,6
2,3	32,1	2,5	36,3	3,2	43,0	5,7	67,0
2,6	32,2	3,5	37,1	4,3	43,2	6,3	72,9
2,5	32,5	2,8	37,3	4,7	43,4	7,0	73,0
2,5	32,7	4,0	37,4	3,0	43,9	6,8	74,4
2,5	32,9	3,8	37,6	5,2	44,3	7,3	81,4

Nous avons tenté de relier l'épaisseur du film au gain de poids en mg/dm2. Pour cela nous avons mesuré l'épaisseur du film au microscope optique (Tableau XII) et tracé une courbe moyenne de l'épaisseur en fonction du gain de poids (fig. 58). Pour les films irréguliers, nous avons estimé l'épaisseur moyenne.
Pour un gain inférieur à 30 mg/dm2, le film est mince ; son épaisseur est à peu près uniforme.
Pour des valeurs supérieures, le film est de plus en plus irrégulier.

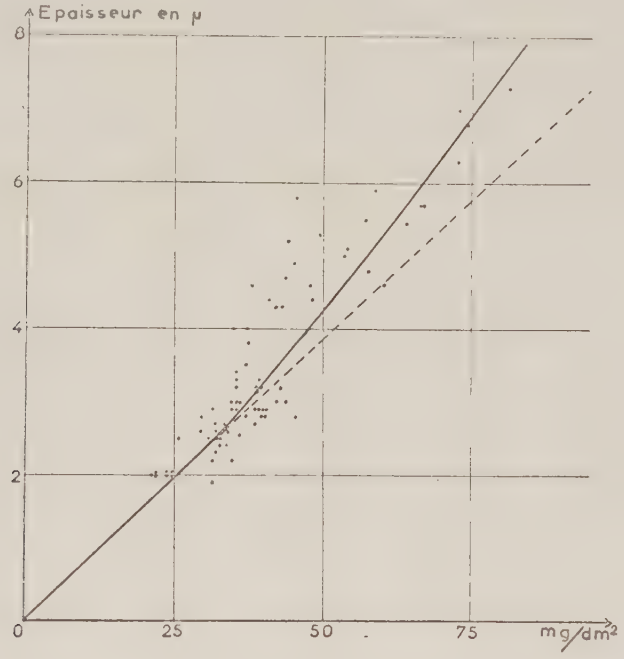


Fig. 58 - Epaisseur du film d'oxyde après 14 jours de corrosion, en fonction du gain de poids en mg/dm2.

A partir de 35 mg/dm2, la courbe expérimentale e = f (Δm) s'éloigne vers le haut de la droite idéale qui passe par l'origine des coordonnées, ceci semble indiquer que le film est moins dense du fait sans doute de microcrevasses invisibles au microscope optique. Le break-away commence à être perceptible dès 40 mg/dm2.

En outre les épaisseurs mesurées, même dans le domaine sans break-away, sont plus grandes que les valeurs obtenues par le calcul à partir du gain de poids. Ainsi, pour 35 mg/dm2, nous mesurons une épaisseur de 2,7 $\pm$ 0,5 μ. En supposant que la formule de l'oxyde monoclinique est ZrO_2 et que le gain de poids est en première approximation uniquement dû à l'oxygène fixé par le Zirconium, on trouve que l'on devrait avoir :

. Si l'on considère une densité d'oxyde de 5,6 (37) : ..... 2,4 μ

. Si l'on considère une densité de 5,85 (38) : ..... 2,3 μ.

En supposant que l'hydrogène est complètement absorbé, on trouverait respectivement 2,2 μ et 2,1 μ. La précision des mesures ne permet pas de conclure certainement quant à une porosité ou à une variété moins dense d'oxyde (ZrO_x avex $x \neq 2$).

.....

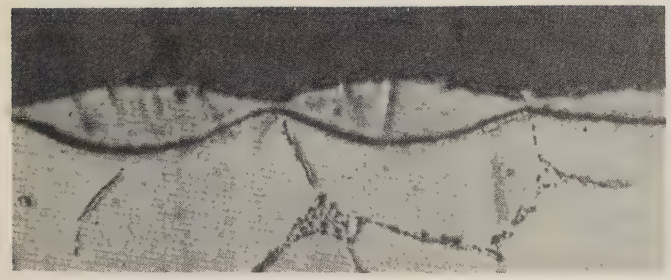


Fig. 59 - Film d'oxyde en coupe (14 jours).
Echantillon recuit 3 h à 950°C.
Refroidi lentement.
Onduclations en relation avec la structure.
Lumière normale.

G = 1000

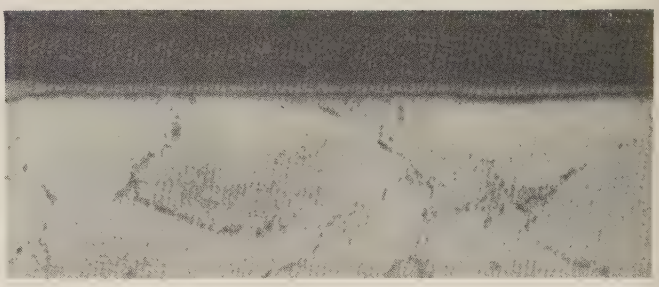


Fig. 60 - Film d'oxyde en coupe (14 jours)
Echantillon recuit 3 h à 950°C.
Refroidi rapidement.
Film d'épaisseur uniforme sans relation
apparente avec la structure.
Lumière normale.

G = 1000

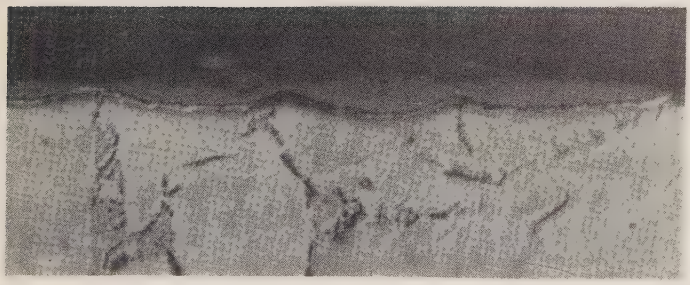


Fig. 61 - Film d'oxyde en coupe (14 jours).
Echantillon recuit 3 h à 1000°C.
Refroidi lentement.
Ondulations en relation avec la structure.
Lumière normale.

G = 1000

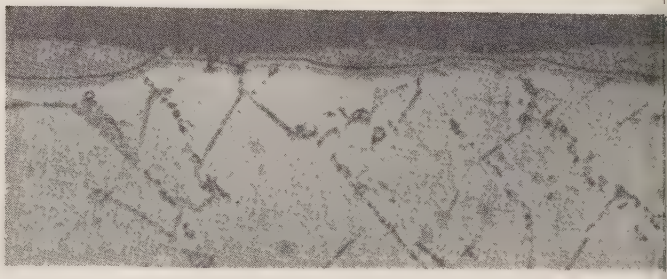


Fig. 62 - Film d'oxyde en coupe (14 jours)
Echantillon recuit 3 h à 1050°C.
Refroidi lentement.
Ondulations en relation avec la structur
Lumière normale.

G = 5

2.3 Relations entre l'avance du front d'oxydation et la structure

Les films formés sur les échantillons traités dans les domaines ($\alpha + \beta$) ou β et refroidis lentement ont une épaisseur très étroitement en relation avec la structure. A l'aplomb des précipités et en leur voisinage immédiat, le film est mince alors qu'il est épais ailleurs (fig. 59, 61, 62).
Par contre, les mêmes traitements suivis d'un refroidissement rapide conduisent à des films d'épaisseur plus constante (fig. 60). Il est remarquable de constater que des structures apparemment peu différentes, après refroidissement lent ou rapide, conduisent à de telles différences dans les aspects des films. En particulier les structures ex ($\alpha + \beta$) apparaissent peu différentes en fonction de la vitesse de refroidissement. Dans les deux cas, la précipitation est totalement intergranulaire et pourtant les refroidissements rapides conduisent à des films dont l'épaisseur varie de 1,5 à 3 μ, avec une très légère tendance à être plus grande au centre des grains, tandis que les refroidissements lents mènent à des films dont l'épaisseur varie depuis 1 à 3 μ à l'aplomb des précipités jusqu'à 5 à 10 μ au centre des grains.
Il était couramment admis qu'une répartition dispersée des précipités était la cause d'une bonne tenue à la corrosion. Or, on voit que les structures ex ($\alpha + \beta$) ont une bonne résistance lorsqu'elles sont refroidies rapidement et une mauvaise résistance lorsqu'elles sont refroidies lentement. Pourtant dans les deux cas la répartition des secondes phases est à peu près identique. Ceci tendrait à démontrer que, contrairement aux idées de COX (6) et BERRY (39) la seule répartition des précipités intermétalliques a moins d'effet sur la tenue à la corrosion que cela a été dit jusqu'à présent ; le comportement de l'alliage dans la vapeur d'eau serait plutôt déterminé par la nature ou la composition des secondes phases, ou leur degré de coalescence, ou par ce qui reste dans la solution solide. Il est probable que la résistance maximale est atteinte lorsque la matrice contient suffisamment d'éléments en solution solide sursaturée. En cela nous rejoignons les hypothèses émises par DALGAARD (14) et KLEPPFER (16) pour les alliages Zr-Nb.

.....

CHAPITRE IV

EVOLUTION DE LA TENUE A LA CORROSION EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRANSFORMATION

.....

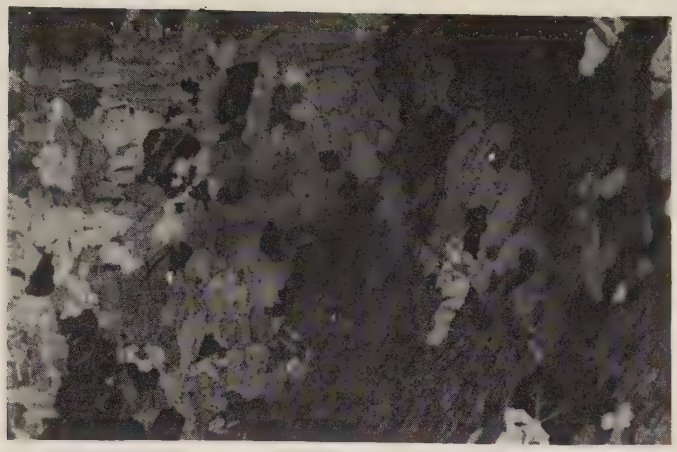


Fig. 63 - Zircaloy 2 préforgé. Billette D.
Lumière polarisée.

G = 70

Fig. 64 - Zircaloy 2 préforgé. Billette C.
Lumière polarisée.

G = 70

CHAPITRE IV

EVOLUTION DE LA TENUE A LA CORROSION EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRANSFORMATION

Les chapitres précédents décrivent les types de structures obtenues suivant les conditions de traitements thermiques et étudient leurs comportements respectifs à la corrosion par la vapeur d'eau.
Nous étudions ci-après les évolutions des structures pendant la transformation dans des conditions classiques ou modifiées, en les reliant aux diverses structures types définies.
L'influence pratique des conditions de transformation sur la tenue à la corrosion est parallèlement étudiée.

1 - CYCLE CLASSIQUE DE TRANSFORMATION

Le processus utilisé pour transformer le Zircaloy 2 a été décrit au Chapitre I. Nous avons effectué des prélèvements sur deux billettes préforgées (les billettes C et D). De ces billettes sont issus huit plateaux forgés à 870°C. Nous avons extrait des échantillons de quatre d'entre eux que nous avons ensuite suivis jusqu'aux formats laminés en prenant des échantillons à différentes étapes : en cours de laminage à chaud, en fin de laminage à chaud, à l'issue des laminages à froid, et après recuit.

1.1 Etude micrographique

Métal préforgé
On peut observer des différences micrographiques selon la billette.

La billette D montre la juxtaposition d'une structure aciculaire, avec précipitation interaiguilles, et d'une structure à grains équiaxes avec précipitation intergranulaire (fig. 63). Dans les aiguilles, de même que dans les grains, un vallonnement de concentration forme un liseré de titre différent, au voisinage des joints de grains. Ceci indique que les derniers stades du forgeage, tout au moins, ont été effectués dans le domaine ($\alpha + \beta$). D'autre part les aiguilles, témoins de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ sont relativement larges. On peut donc penser raisonnablement que le refroidissement, qui a établi leur formation, a été du type "peu rapide".

La billette C présente une structure recristallisée dans le domaine α (fig.64). La répartition des précipités dessine un motif aciculaire, que le préforgeage ou tout au moins ses dernières passes ne semblent pas avoir modifié. De ce fait, les secondes phases sont le plus souvent intragranulaires, bien que certains joints aient été bloqués sur des barrières de secondes phases particulièrement continues. Cela semblerait indiquer que la fin du préforgeage a été effectuée en α.

.....

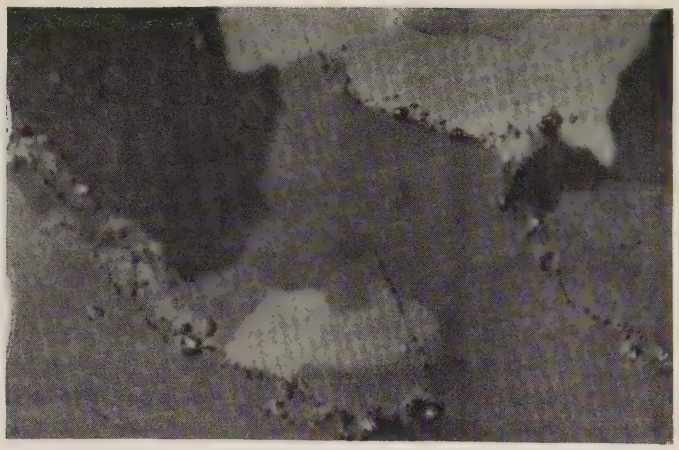


Fig. 65 - Zircaloy 2 forgé. Billette C.
Lumière polarisée.

G = 1000

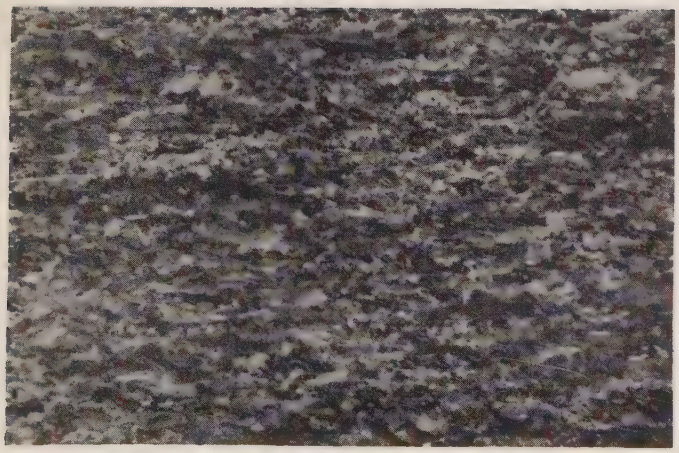


Fig. 66 - Zircaloy 2 : structure en cours de laminage à chaud. Coupe perpendiculaire à la direction de laminage.
Lumière polarisée.

G = 70

Fig. 67 - Zircaloy 2 : structure en cours laminage à chaud. Coupe perpendiculaire la direction de laminage
Lumière polarisée

G = 100

Métal forgé

Après le deuxième forgeage, le métal peut présenter suivant la température finale deux types de structures différentes :

- une structure classique de domaine $(\alpha + \beta)_1$ avec grains équiaxes, précipitation intergranulaire et vallonnement de concentration,
- une structure dans laquelle la recristallisation s'effectue sans liaison avec le motif de précipitation : il s'agit alors d'une structure peu corroyée recristallisée dans le domaine α (fig. 65).

Prélèvements effectués en cours de laminage à chaud

Ces prélèvements ont été effectués lorsque l'épaisseur du format laminé était de 10 mm (pour mémoire, le laminage à chaud se faisait de 80 à 5 mm). A ce stade, on ne retrouve plus de différence suivant la billette : les aspects se sont uniformisés. Le Zircaloy 2 est à peu près complètement recristallisé dans le domaine α mais avec un très net fibrage qui se traduit :

- par la forme des grains (grains incomplètement recristallisés : grains recristallisés dont les joints sont ancrés sur des alignements de secondes phases) (fig. 66),
- par la répartition des secondes phases qui respectent des alignements plus ou moins parallèles au plan de laminage,
- par l'orientation du vallonnement qui tend vers la même disposition (fig. 67).

Métal laminé à chaud

En fin de laminage à chaud, le métal est écroui ; le fibrage d'hétérogénité, (secondes phases et vallonnement) s'aligne plus rigoureusement dans le plan de laminage, et du fait du rapprochement des fibres, apparaît plus contrasté.

Métal laminé à froid

La déformation supplémentaire de 100 % appliqué au métal laminé à chaud a augmenté son écrouissage. Les grains sont plus allongés. Le fibrage devient de plus en plus serré.

Métal recuit 1 heure à 750°C sous vide secondaire

Le métal présente l'aspect classique d'une structure recristallisée dans le domaine α sans modification de la répartition des précipités. Il faut noter une certaine coalescence des secondes phases et une légère tendance à l'uniformisation du vallonnement qui reste toutefois parfaitement visible (fig. 68).

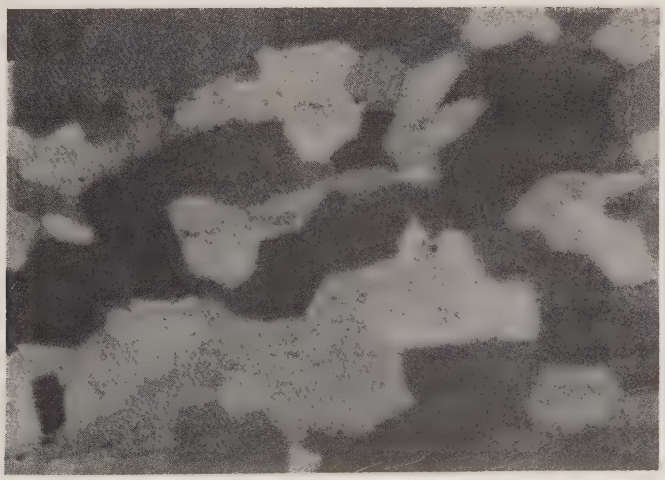


Fig. 68 - Zircaloy 2 recuit 1 h à 750°C.
Lumière polarisée.

G = 1000

.....

Nous avons résumé dans le Tableau XIII les aspects structuraux rencontrés à divers stades de la transformation.

TABLEAU XIII - STRUCTURE DU ZIRCALOY 2 EN COURS DE TRANSFORMATION.

STADE DE LA TRANSFORMATION	TYPE DE STRUCTURE	
	BILLETTE C	BILLETTE D
Métal préforgé	Recristallisée α Précipitation dessinant un motif aciculaire	ex(α + β) avec vallonnement dans les aiguilles et dans les grains
Métal forgé	Deux structures possibles : . ex $(\alpha + \beta)_1$. recristallisée α sans liaison avec la précipitation plus ou moins aciculaire.	Deux structures possibles : . ex $(\alpha + \beta)_1$. recristallisée α sans liaison avec la précipitation plus ou moins aciculaire.
En cours de laminage à chaud	Recristallisée α Fibrage d'hétérogénéité : Précipitation et vallonnement	Recristallisée α Fibrage d'hétérogénéité : Précipitation et vallonnement
Après laminage à chaud	Ecrouie Fibrage d'hétérogénéité : Précipitation et vallonnement	Ecrouie Fibrage d'hétérogénéité : Précipitation et vallonnement
Après laminage à froid	idem	idem
Recuit 1 h à 750°C	Recristallisée α Fibrage d'hétérogénéité : Précipitation et vallonnement	Recristallisée α Fibrage d'hétérogénéité : Précipitation et vallonnement

.....

1.2 Tenue à la corrosion par la vapeur d'eau à 400°C

Nous avons soumis au test classique de corrosion de 14 jours, avec maintien préalable d'une demi-heure dans l'eau à 310°C, les échantillons prélevés à divers stades de la transformation. De l'examen des divers critères déjà considérés au Chapitre II [aspect après décapage, gain de poids (cf. Tableau XIV), aspect superficiel des films d'oxyde, aspect en coupe] , on peut conclure que le comportement du métal est celui auquel on s'attendait connaissant son état structural.

Pour le métal forgé et préforgé, les valeurs des gains de poids sont quelque peu dispersées. Cette dispersion est plus élevée que celle rencontrée au cours de nos essais de traitements thermiques avec refroidissement rapide. De plus, les films sont légèrement "ondulés" en relation avec le motif d'hétérogénéité. Ces observations portent à penser que le refroidissement, à la fonderie, ou au préforgeage, a été relativement lent sans toutefois être aussi lent que lors de nos propres essais.

Par la suite, les gains de poids et la régularité de comportement à la corrosion semblent s'être plutôt améliorés.

EAU XIV - GAINS DE POIDS en mg/dm2 APRES 14 JOURS DE CORROSION DANS LA VAPEUR D'EAU à 400°C.

T DU TAL	ESSAI	BILLETTE D		BILLETTE C			TEMOIN
	171	33,1 36,4 38,0 33,3		32,7 35,0	31,7 31,1		23,7
forgé	188	26,6		37,6			19,0
	189	24,7		23,8			20,8
		Plateau 3	Plateau 4	Plateau 1	Plateau 5	Plateau 2	
	183	34,8 40,4 26,0 32,9 35,0 37,1	39,9 37,3 35,1 37,4				25,7
orgé	184			24,8 24,1 22,1 21,7 22,2 24,9	19,3 19,8 22,1 21,0 22,6 30,0		19,8
	187		32,8	32,1			25,8
	188	25,8	26,2	25,6	23,6		19,0
	189	22,6	21,8	23,0	22,3		20,8
cours inage haud 10 mm e lamina- chaud	190	34,6	31,1	33,2	38,9		24,2
	194	39,7		28,3			17,7
	190	35,3	33,0	28,9	28,5		24,2
inage roid	192	22,5	23,4	23,1		20,1	19,9
	193	24,4	26,3	21,9		20,6	20,9
uits	192	24,2	23,9	21,9		19,9	19,9
	193	24,1	23,1	21,2		20,7	20,9

.....

2 - TENTATIVES DE MODIFICATION DE LA TENUE A LA CORROSION PAR DES ACTIONS AUTRES QUE CELLES RELATIVES A LA VITESSE DE TRANSFORMATION $\alpha \rightarrow \beta$

2.1 Essais sur une structure recristallisée α

L'influence de la température et de la vitesse de refroidissement du traitement thermique final a été étudiée à partir d'échantillons en structure α, obtenus par le cycle habituel de transformation (cf. § 1.2) puis écrouis de 100 % par laminage.

Nous avons voulu aussi examiner l'influence du taux de déformation sur la tenue à la corrosion, pour le métal écroui à divers taux de déformation et pour le métal soumis ensuite à un traitement thermique final suivi d'un refroidissement rapide. Nous avons étudié de plus l'influence du temps de ce traitement thermique.

- Influence du taux de déformation à froid

Le comportement du métal ne change pratiquement pas pour des taux de déformation variant de 100 % à 600 % : le décapage produit, comme c'était le cas précédemment, un voile un peu gris et irrégulier, les films d'oxyde ont un aspect noir brillant, le gain de poids à l'épreuve de corrosion demeure constant (fig. 69).

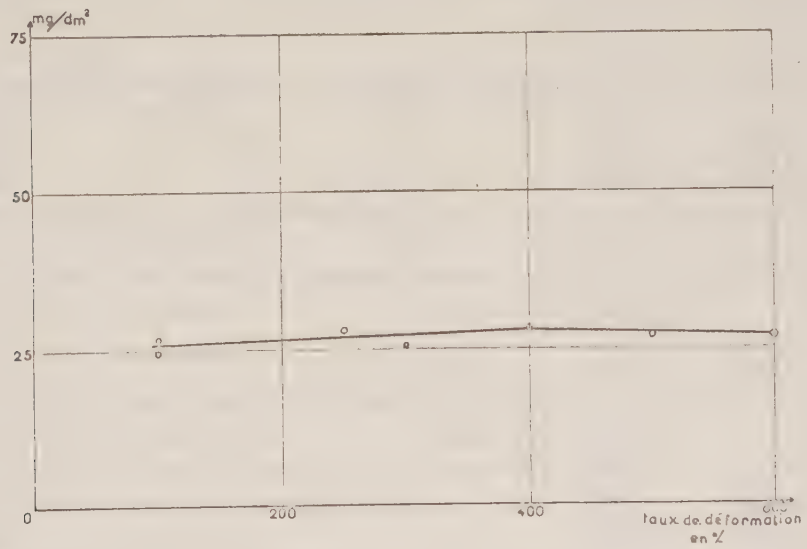


Fig. 69 - Gain de poids en fonction du taux de déformation par laminage à froid.

.....

- Influence du chauffage de 3 heures, suivi d'un refroidissement rapide, après laminage à des taux variables

Ces traitements ont été effectués dans tous les domaines structuraux et n'ont pas modifié le comportement du métal qui reste marqué spécifiquement par les structures obtenues. Le taux de déformation préalable (variable de 100 % à 600 %) n'a eu aucun effet.

- Influence du temps de recuit

Après déformation de 100 %, nous avons pratiqué des recuits pendant des temps allant d'une durée très courte (flash) à 24 heures, suivis d'un refroidissement rapide.

Le recuit "flash" a été conduit de la manière suivante. Dans le four préréglé à 1050°C, l'enceinte déjà décrite a été introduite. Le régime de température est indiqué figure 3. L'enceinte est sortie du four dès que la température est atteinte.

Pour tous ces traitements nous n'avons trouvé aucune modification de la tenue à la corrosion (Tableau XV). On peut en déduire qu'après un temps très court à température, le métal possède le comportement propre à la structure à cette température. Une prolongation du chauffage dans les limites de 24 heures n'a aucun effet sur la tenue à la corrosion.

TABLEAU XV - GAIN DE POIDS (mg/dm2) EN FONCTION DU TEMPS DE RECUIT APRES 14 JOURS DE CORROSION

TEMPERATURE (°C)	ESSAI	TEMPS DE RECUIT					
		Flash	1/2 h	1 h	3 h	8 h	24 h
400	185 186				20,9 22,0	20,3 24,7	21,5 21,6
500	185 186				20,8 22,6	20,4 26,7	20,0 21,9
600	131 185 186	26,6			27,9 22,2 23,7	19,9 22,8	22,2 21,2
700	131	26,6			26,6		
750	131 185 186	26,9		27,3	26,4 21,8 22,7	21,1 23,5	21,1 23,9
850	131	28,1		26,2	26,8		
875	185 131				25,7 28,3	23,9 27,2	26,1 29,2
900	131	28,4		27,9	28,2		
950	185 186				28,9 25,8	27,4 24,4	29,4 26,9
990	125 131	25,7 29,3	26,1	25,1	25,3 31,9		
1050	125 131 185 186	25,8 29,3			25,5 29,1 23,1 24,6	15,0 19,1	21,0 19,6

Tous les refroidissements pratiqués dans ces expériences sont rapides.

2.2 Essais sur des structures de transformation allotropique $\beta \longrightarrow \alpha$

Nous avons vu précédemment que du point de vue de la tenue à la corrosion par la vapeur d'eau, la vitesse de passage au refroidissement à travers le domaine $\alpha + \beta$, constituait un facteur primordial. Les structures du type ex-β présentaient de ce fait des comportements extrêmes selon qu'elles étaient obtenues par refroidissement rapide ou par refroidissement lent.

Pour tenter de modifier cette situation, nous avons effectué différents cycles de transformation en combinant des laminages à chaud, des laminages à froid et des traitements thermiques à différentes températures.

2.2.1 Evolution structurale en fonction des conditions de transformation

La structure du métal après transformation allotropique $\beta \longrightarrow \alpha$ a été étudiée au Chapitre II - § 2.1 (fig. 20 à 22).

Nous verrons ci-dessous l'influence des conditions de transformation sur de telles structures. Cette analyse structurale nous donnera déjà des indications sur l'influence présumée de ces conditions de transformation sur la tenue à la corrosion du Zircaloy 2.
Dans le paragraphe suivant nous examinerons en détail les résultats des tests de corrosion, et nous verrons si l'aspect structural permet bien d'émettre des hypothèses judicieuses en ce qui concerne la tenue dans la vapeur d'eau.

a) Influence d'un second traitement thermique

Nous avons effectué des recuits de 3 h, 8 h et 24 h, dans les différents domaines de structure ; le refroidissement a été selon les cas lent ou rapide.

A la suite d'un recuit d'une durée inférieure ou égale à 24 h dans le domaine α, aucun changement n'est décelable au microscope optique aussi bien dans la taille des aiguilles que dans la répartition des précipités. Toutefois, avec un échantillon de structure $\beta \longrightarrow \alpha$ refroidi rapidement, un chauffage prolongé de 200 h en α à 750°C, suivi d'un refroidissement rapide, produit une coalescence des secondes phases précipitées, sans modifier le motif aciculaire dessiné par la précipitation (fig. 42).

Le passage en $(\alpha + \beta)$ coïncide avec la mise en évidence d'un vallonnement formant liseré de concentration différente au voisinage des joints interaiguilles. Dans ce domaine aucune autre différence micrographique n'est perceptible. On peut cependant dire que la taille des précipités correspond à celle que procure le traitement thermique pratiqué en dernier lieu : après refroidissement lent, les précipités sont plus facilement séparés au microscope optique qu'après refroidissement rapide. Dès que la proportion de β est suffisante, on retrouve les caractères structuraux de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ propres à la vitesse de refroidissement réalisée (Chapitre II - § 2.1).

.....

b) Influence d'une déformation à froid de 50 % à 100 %

Le Zircaloy présente, après laminage à froid, l'aspect classique d'un métal écroui. Les alignements de précipités provenant des liserés interaiguilles ont tendance à devenir parallèles au plan de laminage, mais ne se fractionnent pas, au moins pour les taux de déformation en question.

Il est à noter que le métal possède une grande aptitude aux criques superficielles pour un taux de déformation supérieur ou égal à 100 %. Ce phénomène est à associer à la baisse des allongements relatifs après recuit dans la phase β.

c) Influence d'un laminage à chaud

On a déformé le métal de 300 % à 400 % par laminage à 870°C, par passes de 20 % à 30 % à raison d'une passe par chauffe.

Selon la température du métal à la sortie des cylindres de laminoir, le Zircaloy est soit écroui, soit recristallisé avec forte orientation préférentielle du fibrage d'hétérogénéité (vallonnement de titre et précipitation) mais la répartition des précipités est la même dans les deux cas. Les alignements provenant des liserés interaiguilles, ont tendance à devenir parallèles au plan de laminage et à se rapprocher les uns des autres. Ils ne se fractionnent généralement pas. Après transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ lente, il reste des plages eutectoïdes plus étendues ; inversement, après transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ rapide, les alignements sont beaucoup plus continus et linéaires. Dans les deux cas apparaît un très net fibrage d'hétérogénéité. Les aspects micrographiques sont tout à fait semblables à ceux des figures 66 et 67.

d) Influence des recristallisations après laminage à froid

Après des déformations de 50 % ou100 %, des recuits de 3 h, 8 h ou 24 h, suivis d'un refroidissement lent ou rapide ont été pratiqués dans les différents domaines de structure.

La recristallisation commence à se manifester vers 500°C.

Tous les recuits effectués dans le domaine α ne modifient en aucune manière la répartition des précipités, qui apparaissent sous forme d'alignements intragranulaires.

Les traitements effectués entre 800 et 850°C ont pour résultat de fractionner les alignements et de rendre la répartition de plus en plus intergranulaire à mesure que la température est plus élevée. La taille des précipités dépend, comme nous l'avons déjà vu, de la vitesse de refroidissement pratiquée après le dernier chauffage.

Dès que le recuit est effectué en $(\alpha + \beta)$, le Zircaloy 2 rejoint les structures types étudiées au Chapitre II - § 2.1. Le métal présente alors une structure à grains équiaxes avec vallonnements de concentration et précipitation intergranulaire propres à la vitesse de refroidissement choisie (cf. fig. 14 à 17).

Les traitements dans le domaine β donnent au métal les caractères de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ associés à la vitesse de refroidissement pratiquée (fig. 20 à 22).

.....

e) Influence d'un laminage à chaud suivi d'un laminage à froid

Une déformation de 100 % par laminage à froid, pratiquée à la suite d'un laminage à chaud, confère uniquement au métal un écrouissage supplémentaire.

f) Influence de la séquence : Laminage à chaud - Laminage à froid - Recuit.

Un laminage à chaud avant le laminage à froid et le recuit ne modifie en rien l'aspect micrographique des structures obtenues par recuit dans les domaines $(\alpha + \beta + x)$, $(\alpha + \beta)$ et β. Les recuits dans le domaine α laissent persister le fibrage d'hétérogénéité dû au laminage à chaud, ce vallonnement se s'atténuant que très lentement.

2.2.2 Tenue à la corrosion par la vapeur d'eau à 400°C

Nous avons soumis au test classique de corrosion de 14 jours, avec maintien préalable d'une demi-heure dans l'eau à 310°C, les échantillons des différentes structures. Nous avons alors examiné, point par point, les critères considérés précédemment pour juger de la tenue à la corrosion du métal.

a) Aspect après décapage

Les voiles de décapage sont à associer aux structures écrouies ou recristallisées avec précipitation intragranulaire, ainsi qu'aux structures ex $(\alpha + \beta + x)$, ex $(\alpha + \beta)$ ou ex β coalescées par chauffage prolongé dans le domaine α (100 à 200 heures).

Dans tous les autres cas les échantillons sont, après décapage, métalliques brillants.

b) Aspect des films d'oxyde

L'aspect des échantillons est tout à fait habituel. Pour des gains de poids inférieurs ou égaux à 35 mg/dm^2 les films sont noir brillant et ont une épaisseur uniforme de 2 μ à 3 μ.

Pour des gains de poids supérieurs la teinte est noire satinée. Les produits de corrosion blancs sont de plus en plus abondants à mesure de l'accroissement des gains de poids. Sur de tels échantillons, le film d'oxyde est ondulé en relation avec le motif structural et plus précisément le motif de précipitation, et présente des amorces de break away.

c) Gains de poids en mg/dm^2 après 14 jours de corrosion

Ces résultats sont rassemblés Tableau XVI (essais de recuits), Tableau XVII (laminages à froid et recuits) et Tableau XVIII (laminages à chaud puis à froid et recuits), p. 51, 52 et 53.

.....

TABLEAU XVI - ESSAIS DE TRAITEMENTS THERMIQUES SUR DES STRUCTURES DE TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE $\beta \longrightarrow \alpha$. GAINS DE POIDS APRES 14 JOURS (mg/dm^2)

$\beta \longrightarrow \alpha$ REFROIDISSEMENT RAPIDE								$\beta \longrightarrow \alpha$ REFROIDISSEMENT LENT				
RECUIT R		RECUIT L		ESSAIS				RECUIT R		ESSAIS		
(°C)	(h)	(°C)	(h)	168	169	198	199	(°C)	(h)	157	173	199
500	3			23,7	21,7			500	3		48,4	
		500	3			27,3						
	8			24,0	26,3				8		31,9	
	24			21,9	25,3				24		38,2	
600	3			22,8	26,8							
		600	3			22,2						
	8			25,2	22,8			600	8		32,5	
	24			21,4	23,8				24		35,6	
750	3			23,0	26,1			750	3	57,6		
		750	3			30,2						
	8			24,8	28,1				8		43,4	
	24			25,0	23,1				24		43,4	
845	3						34,9	845	8			41,3
		845	3			33,6						
875	3						32,8	875	3	58,8		
		875	3			33,0			8		49,3	
925	3						32,7	925	3			39,8
		925	3			59,9			8		57,1	
		1050	3			106,1		1050	3	29,9		
Témoin non traité				22,5	23,2	26,3	29,3	Témoin	NT	24,1	24,7	29,3
Témoin 1050 R			3				34,8	Témoin 1050 L	3	67,0	43,2	39,2

Légende : RECUIT R : Recuit suivi d'un refroidissement rapide.

RECUIT L : Recuit suivi d'un refroidissement lent.

TEMOIN NON TRAITE : Métal brut de laminage à froid (cf. Chapitre I).

.....

BLEAU XVII - ESSAIS DE LAMINAGE A FROID ET DE TRAITEMENT THERMIQUE SUR DES STRUCTURES DE TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE $\beta \longrightarrow \alpha$. GAINS DE POIDS APRES 14 JOURS (mg/dm2).

EFOR-LATION	$\beta \longrightarrow \alpha$ REFROIDISSEMENT RAPIDE								$\beta \longrightarrow \alpha$ REFROIDISSEMENT LENT				
	RECUIT R		RECUIT L		ESSAIS				RECUIT R		ESSAIS		
%)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	168	169	174	198	(°C)	(h)	173	174	199
20							29,5					70,7	
25							29,5					62,0	
50							29,3					60,7	
80							30,7					75,0	
00							30,8					69,2	
50	500	3						26,2	500	8			37,0
			500	3				23,3		24			36,0
"	600	3						28,1	600	8			35,1
			600	3				28,8		24			34,0
"									750	8			36,8
			750	3				20,8		24			39,1
"	845	3						29 3	845	8			35,4
			845	3				29,9		24			44,7
"	875	3						37,7	875	8			47,3
			875	3				52,0					
"	925	3						35,8	925	8			40,8
			925	3				51,7		24			35,8
100	500	3			27,3	25,3							
		8			24,3	26,0			500	8	41,1		
		24			24,6	25,2				24	42,3		
"	600	3			23,5	23,4							
		8			23,0	25,8			600	8	50,2		
		24			25,8	26,8				24	50,0		
"	750	3			22,5	22,4							
		8			23,3	25,4			750	8	41,6		
		24			26,2	24,7				24	44,3		
"									875	8	50,3		
										24	49,7		
"									1050	3		32,0	
Témoin non traité					22,5	23,2	26,8	26,3	Témoin NT		24,7	26,8	29,3
Témoin 1050 R 3 h							29,0	28,0	Témoin 1050 L 3 h		43,2	61,4	39,2

Même légende que le Tableau XVI.

TABLEAU XVIII - ESSAIS DE LAMINAGE A CHAUD ET A FROID, ET DE TRAITEMENT THERMIQUE SUR DES STRUCTURES DE TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE

TRANSFORMATION β⟶α LENTE							TRANSFORMATION β ⟶ α RAPIDE						
RECUIT L		LAMINAGE		RECUIT (°C)	ESSAI 198	ESSAI 199	RECUIT R		LAMINAGE		RECUIT (°C)	ESSAI 198	ESSAI 199
(°C)	(h)						(°C)	(h)					
1050	3				72,8		1050	3	L			29,2	
1050	3	LC			41,0	82,7	1050	3	LC			24,7	29,4
1050	3	LC	LF		36,8	71,9	1050	3	LC	LF		27,8	31,3
1050	3	LC	LF	750	39,0	66,8	1050	3	LC	LF	750	21,4	34,0
1050	3	LC	LF	845	30,8	67,0	1050	3	LC	LF	845	25,7	29,5
1050	3	LC	LF	900	27,7	45,5	1050	3	LC	LF	900	25,0	27,1

Légende : R : Refroidissement rapide.

L : Refroidissement lent.

LC : Laminage à chaud (déformation de 300 à 400 %).

LF : Laminage à froid (déformation de 100 %).

Les recuits à 750, 845, 900°C, ont été d'une durée de 3 heures et furent suivis d'un refroidissement rapide.

.....

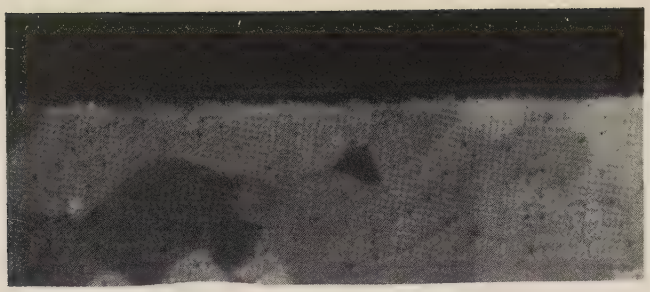


Fig. 70 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C, refroidi rapidement.
Déformé de 300 % par laminage à 870°C - Déformé de 100 % par laminage à froid.
Recuit 3 h à 750°C - Refroidi rapidement.
Structure α à précipitation intergranulaire - Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (21,4 mg/dm2).
Lumière polarisée.

G = 1000

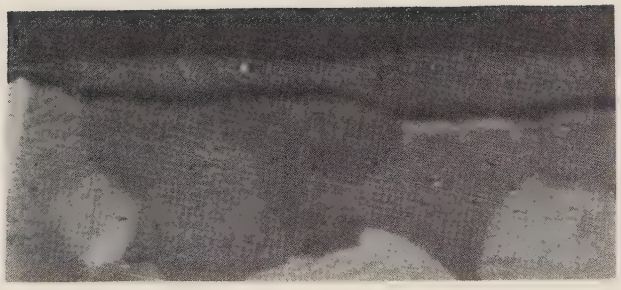


Fig. 71 - Zircaloy 2 recuit 3 h à 1050°C, refroidi lentement.
Déformé de 400 % par laminage à 870°C - Déformé de 100 % par laminage à froid.
Recuit 3 h à 750°C - Refroidi rapidement.
Structure α à précipitation intergranulaire - Corrodé 14 jours dans la vapeur d'eau (39 mg/dm2).
Aspect d'une zone particulièrement corrodée.
Lumière polarisée.

G = 1000

d) Discussion des résultats

A l'exclusion des traitements dans le domaine β, toutes les tentatives pour modifier la tenue à la corrosion du Zircaloy 2 se sont révélées sans effet.

La vitesse de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ s'avère donc prépondérante vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Après traitement en un refroidissement lent confère au métal une mauvaise tenue à la corrosion, et inversement un refroidissement rapide conduit à une bonne tenue. Quels que soient les recuits et laminages ultérieurs, rien ne peut modifier sensiblement ce comportement. Le seul moyen que nous ayons pu trouver consiste en un nouveau traitement dans un domaine où la proportion de β est importante, suivi d'un refroidissement dont l'effet est fonction de la vitesse.

Cependant, il est apparu que le cycle de transformation pratiqué semble améliorer légèrement la tenue à la corrosion du métal préforgé. En fait, les structures de nos échantillons préforgés et forgés témoignent de vitesses de refroidissement moyennes au cours de la dernière transformation β ou $(\alpha + \beta)_2$. Il semblerait donc que la séquence : Forgeage - Laminage et Recuit, dans les conditions citées, ait un peu amélioré la tenue à la corrosion et qu'en tout cas elles ne sont pas de nature à la dégrader. Mais ces opérations sont insuffisantes pour régénérer un métal de tenue à la corrosion initialement vraiment mauvaise.

Réciproquement, un métal dont la dernière transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ s'est faite rapidement peut subir tout type de transformation, pourvu qu'on ne le refroidisse pas lentement à partir des domaines $(\alpha + \beta)$ ou β.

En résumé, la tenue à la corrosion procurée par un traitement dans le domaine β, paraît irréversible au moyen des traitements en α. Ce phénomène est remarquable. En effet, deux échantillons qui ont subi, l'un une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ lente, l'autre une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ rapide, et auxquels on a fait subir toute une série de corroyages en α ou dans le bas du domaine $(\alpha + \beta)_1$, ont le même aspect micrographique, à savoir une structure recristallisée, à précipitation intragranulaire, de finesse et de répartition analogues. Malgré cela leur tenue à la corrosion est totalement différente (fig. 70 et 71). Les deux échantillons ont également la même répartition apparente des secondes phases : dans les deux cas, elles sont finement dispersées. Pour arriver à ce résultat, il suffit de corroyer le métal.

Il nous semble donc difficile d'attribuer uniquement à la répartition des précipités le rôle d'inhibiteur de la corrosion. Nous avions déjà indiqué que nous pensions que l'un des facteurs principaux de la tenue à la corrosion était la solution solide, et plus précisément son titre en éléments d'addition. Nos expériences nous semblent confirmer cette hypothèse.

.....

CHAPITRE V

EXEMPLE RENCONTRE DANS UN CAS PRATIQUE PARTICULIER : LE SOUDAGE PAR POINTS

.....

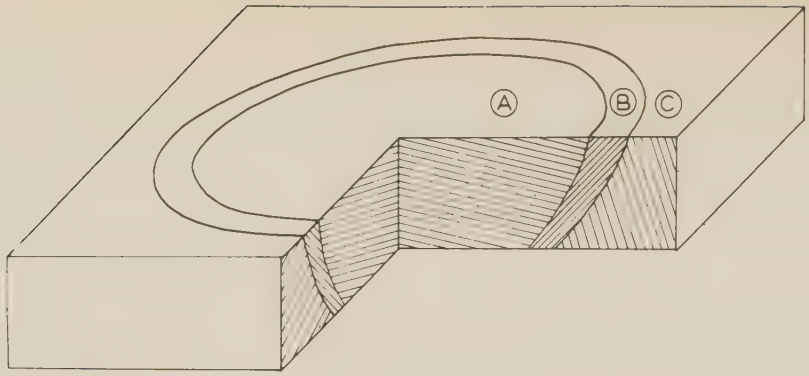


Fig. 72 - Schéma d'un point de soudure (perspective).

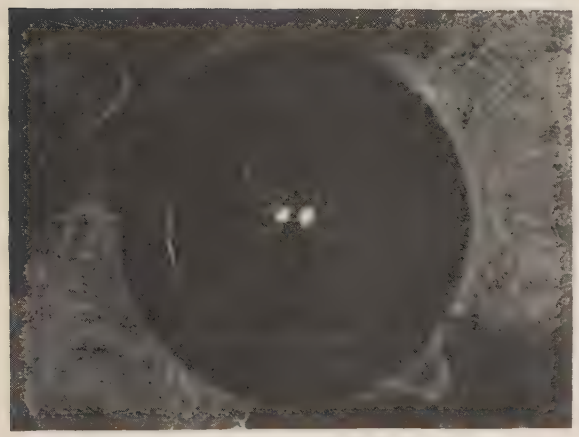


Fig. 73 - Point de soudure après 3 jours de corrosion dans la vapeur d'eau.
Lumière normale. G = 4

Fig. 74 - Point de soudure en coupe.
Zone A : Structure aciculaire
Lumière polarisée. G = 75

Fig. 75 - Point de soudure : examen en coupe (zones C et B).
Lumière polarisée. G = 75

Fig. 76 - Détail de la zone de transition (B) d'un point de soudure : structure ($\alpha+\beta$).
Lumière polarisée. G = 300

CHAPITRE V

EXEMPLE RENCONTRE DANS UN CAS PRATIQUE PARTICULIER : LE SOUDAGE PAR POINTS

A la suite d'essais de soudage par points de maquettes en Zircaloy 2, des échantillons furent soumis à un test de corrosion de 3 jours par la vapeur d'eau à 400°C sous 22 kg/cm2.

Un premier examen de l'aspect superficiel du film d'oxyde formé sur l'un de ces échantillons pris comme exemple permet de voir nettement trois zones différentes, (fig. 72 - 73) :

one A : Noir brillant avec macrographie ; diamètre 8 mm.

Zone B : Aspect légèrement moins brillant que la précédente. Cette zone a une épaisseur de 2 mm environ.

Zone C : Noir satiné avec produits de corrosion blancs.

Un examen en coupe a montré que ces trois régions correspondent à trois zones structurales différentes (fig. 72).

Zone A : Structure aciculaire de WIDMANSTATTEN traduisant une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ très rapide. (fig. 74). C'est la zone qui a été fondue.

Zone B : Structure complexe ex $(\alpha + \beta)$ refroidie rapidement (fig. 75 et 76)

Zone C : Structure α imparfaitement recristallisée, avec une très nette orientation préférentielle.

Sur cet exemple on voit clairement les différences de tenue en relation avec l'état structural, et les interactions entre structure et qualité du décapage. La structure du métal de base, déjà étudiée précédemment, a intrinsèquement une bonne tenue à la corrosion. Dans le cas particulier envisagé, le décapage a été effectué de façon peu sûre et a détérioré le comportement à la corrosion de ce métal de base. Par contre l'aspect de soudure est très bon ; on peut même voir que la tenue à la corrosion est meilleure lorsque la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ a été totale que lorsqu'elle n'a été que partielle.

Cette expérience confirme l'importance de la transformation sur la tenue à la corrosion, ainsi que l'interaction entre décapage et structure.

Pour un échantillon qui, par son facteur structure, devrait avoir une bonne tenue à la corrosion, un mauvais décapage a conduit à des variations locales de comportement en relation avec l'état structural. La structure ex β refroidie très rapidement est très peu sensible aux conditions de décapage, par contre les structures ex $(\alpha + \beta)$ le sont un peu plus, tandis que la structure α l'est particulièrement.

.....

CONCLUSIONS GENERALES

Suivant le domaine de température dans lequel le Zircaloy 2 a été chauffé, on obtient après refroidissement des structures très caractéristiques que nous avons appelé, pour simplifier :

- Au dessus de 978°C - Structure ex β

  Structure ex β aciculaire classique de la transformation avec précipitation inter-aiguille de x soit sous forme de chapelets de particules, soit en plages d'aspect eutectoïde. Nous n'avons pu jusqu'à présent mettre en évidence de vallonnement dans les structures qui ont été totalement transformées en β.

- Entre 978 et 856°C - Structure ex $(\alpha + \beta)$

  Les aspects micrographiques résultant du refroidissement à partir de ce domaine étant différents suivant que le chauffage a été fait dans la partie haute ou basse, nous avons distingué deux structures ex $(\alpha + \beta)_2$ et ex $(\alpha + \beta)_1$.

  . Entre 978 et 920°C - Structure ex $(\alpha + \beta)_2$

  Elle est constituée d'ilots juxtaposés de ex β et de ex $(\alpha + \beta)_1$.

  . Entre 920 et 856°C - Structure ex $(\alpha + \beta)_1$

  Les deux caractéristiques de cette structure sont :

  a) Présence d'un liseré de part et d'autre du joint de grain. Ce liseré est d'autant plus large que la température a été plus élevée, c'est-à-dire la phase β plus abondante : il correspond à la séparation puis au développement par chauffage de la phase β à partir du joint.

  b) Disparition presque totale de la phase x de l'intérieur des grains quelle que fût la structure avant chauffage, c'est-à-dire même lorsque celle-ci était recristallisée avec la phase x régulièrement dispersée par des corroyages. La phase se trouve après refroidissement aux joints actuels des grains.
  Ces aspects micrographiques témoignent de la croissance de β à partir du joint ou de ce qui se trouve au joint de α lorsque la température s'élève. En rapprochant la courbe dilatométrique des aspects micrographiques on peut conclure que cette croissance de β commence à la faveur de la disparition de x. Au refroidissement, les ilots résiduels de α croissent en sens inverse.
  Le vallonnement montre qu'une différence de composition entre β et α s'est établie pendant le séjour à température élevée. La disparition quasi totale des particules intragranulaires de x et la séparation de cette phase aux sites des dernières traces de α (joints actuels de après refroidissement) semblent montrer que cette différence de composition intéresse outre l'étain, les éléments constitutifs de cette phase x. Ces éléments sont drainés par la phase β où ils sont plus solubles.

- Entre 856 et 802°C - Structure ex ($\alpha + \beta$) + x

Cette structure est caractérisée par les aspects suivants :

a) Présence aux joints de grains de la phase x en chapelets ou plus souvent en plages d'aspect eutectoïde. Les particules de cette phase qui se trouveraient dispersées par corroyage et recristallisation en phase α commencent à disparaître de façon sensible.

b) Absence de vallonnement quelle que fût la structure initiale. Lorsque la structure avant chauffage était vallonnée le nivellement se produisait entre 1 h et 3 h, alors qu'il fallait 100 à 200 h pour obtenir le même effet dans le domaine α juste en dessous.
La régularisation de titre ne correspond donc pas à un simple phénomène de diffusion en phase unique.
Ces aspects micrographiques, la courbe dilatométrique et les diagrammes connus : Zr-Fe, Zr-Ni, Zr-Cr, Zr-Sn-Fe, permettent d'identifier x comme un eutectoïde (24).

- Au dessous de 802°C - Domaine α

Il est caractérisé par l'absence d'évolution vis-à-vis du diagramme d'état. La coalescence de x et le nivellement du vallonnement peuvent être observés, mais ces phénomènes sont très lents. La recristallisation du métal écroui intervient comme on le sait vers 500°C (26).

Les effets visibles au microscope de la vitesse de refroidissement sont les suivants :

- Affinement des aiguilles de α issues de la transformation de β en α et du motif de précipitation de la phase x.
- Pour le domaine ex ($\alpha + \beta$) tendance à la diminution d'importance de croissance de α à partir des ilots résiduels de cette phase à haute température. Il en résulte un abaissement de la température limite des deux domaines ex $(\alpha + \beta)_1$ et ex $(\alpha + \beta)_2$, en plus d'un affinement des plages du domaine ex $(\alpha + \beta)_2$.
- Un affinement du motif eutectoïde dans lequel on n'arrive plus à séparer optiquement la phase x lorsque le refroidissement est rapide. Compte tenu de la très grande différence du motif de répartition de l'eutectoïde, il est difficile de voir si les quantités séparées sont fonction de la vitesse.

Les structures corroyées peuvent être décrites à l'aide de ces cinq structures de base. Cependant, un simple examen micrographique n'apporte aucun renseignement sur les vitesses de refroidissement pratiquées. Seul alors des séries d'essai de corrosion permettent, par la dispersion des résultats, de conduire à une conclusion.

Par ailleurs, nous avons pu dégager certaines influences de l'état structural sur le comportement du métal lors de son exposition dans la vapeur d'eau.
En fait, la structure constitue le premier de toute une série de facteurs, qui, par leurs enchainements et leurs interactions, contribuent au résultat final, c'est-à-dire à l'aspect et à la forme du film d'oxyde formé. Les autres termes de cet ensemble sont les conditions de décapage, les conditions de rinçage et les conditions du test de corrosion, chacun de ces facteurs ayant une action propre qui lui permet de remettre en question ou de confirmer tout ce qui a été fait avant.
Ainsi d'un point de vue structural, on peut dire que si la tenue intrinsèque du métal est concernée, la sensibilité associée aux conditions de décapage et de rinçage l'est encore plus.

.....

Nous avons vu que le fait prépondérant - nous pourrions presque dire le seul important - est la vitesse de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$. Les transformations $\beta \longrightarrow \alpha$ lentes sont les seules néfastes, la dégradation étant d'autant plus nette que la phase β est plus abondante. Il semble d'autre part, dans nos essais tout au moins, que le comportement conditionné par la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ soit irréversible par des traitements dans la phase α. En effet, par de tels traitements, on ne peut pas améliorer une tenue mauvaise due à une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ **lente.** Réciproquement, à la suite d'une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ rapide, le métal peut supporter n'importe quel traitement en α sans voir sa résistance diminuer. Malgré tout, pour les cas intermédiaires, on peut espérer obtenir une légère amélioration par des corroyages intenses et des refroidissements rapides qui en tout cas ne seront jamais néfastes.

Ces phénomènes nous ont permis d'émettre certaines hypothèses pour tenter de comprendre les mécanismes qui donnent au Zircaloy 2 une tenue à la corrosion acceptable. On a très longtemps pensé que la résistance maximale était obtenue par une dispersion fine des insolubles. Deux observations paraissent montrer qu'elle n'est pas seule en cause :

- les structures d'origine $(\alpha + \beta)$ et β obtenues par refroidissement rapide ont une précipitation intergranulaire, donc discontinue. Elles ont pourtant un comportement remarquable dans la vapeur d'eau, au contraire des structures obtenues par refroidissement lent.
- grâce à un corroyage notable par laminage à chaud puis à froid, suivi d'un recuit à 750°C, effectués à la suite d'une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ lente, on obtient une structure α recristallisée à précipitation intragranulaire répartie de façon homogène. Les tests de corrosion montrent que de tels échantillons résistent mal à la corrosion.

Il apparaît donc que la redistribution des insolubles, opérée en phase α n'a pas les mêmes effets que la distribution conférée au passage $\beta \longrightarrow \alpha$.
Tout ceci nous incite à penser que la vitesse de refroidissement ne modifie pas la tenue à la corrosion du Zircaloy 2 par sa simple action sur la répartition des phases séparées.
D'autres caractéristiques de la structure sont probablement en cause : nature et composition des secondes phases et surtout titre local de la solution solide principale en relation avec le mécanisme de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$, c'est-à-dire nature et motif de vallonnements en phase unique.

Ces caractéristiques doivent agir autant sur la qualité du décapage que sur la tenue intrinsèque du métal, En effet, les variations de titre sont responsables, lors du décapage, de différences de vitesse de dissolution, qui conduisent à des reliefs microgréométriques. De telles surfaces sont plus sensibles aux rétentions de fluorures et donc aux conditions de décapage et de rinçage.

En tout état de cause, il apparaît bien que les opérations de préparation de surface remettent en question ce qui serait obtenu du seul fait de la structure proprement dite; et cela par le comportement de cette même structure vis-à-vis du décapage. Le facteur essentiel de la tenue à la corrosion n'est donc pas la structure ou le décapage, mais l'ensemble : structure, décapage, rinçage qui conditionne le résultat final.

.....

Il faut aussi noter que le séjour en eau à 310°C, outre son action de détection des contaminations par l'azote, a aussi un effet de rinçage supplémentaire et donc d'amélioration de la tenue à la corrosion d'un métal non contaminé par de l'azote.

Cette étude nous aura permis de mieux saisir les phénomènes qui régissent la tenue à la corrosion par la vapeur d'eau du Zircaloy, mais elle pose des problèmes qu'il serait intéressant de résoudre dans un travail ultérieur. En particulier, il faudrait déterminer, à l'aide de la microsonde de Castaing, les additions qui produisent les variations locales de titre.

On pourrait aussi essayer de confirmer de façon plus démonstrative notre tentative d'explication des sensibilités de certaines structures aux conditions de décapage.

Enfin du point de vue pratique, il faudrait rechercher :

1) Un procédé de décapage facile à mettre sous contrôle et conduisant à des tenues à la corrosion toujours satisfaisantes indépendamment de l'état structural.

2) Un nouveau test de corrosion capable de détecter à coup sûr les structures qui peuvent conduire à des risques de corrosion rapide lors de l'exploitation industrielle. Cela pourrait se faire en agissant soit sur les conditions d'autoclavage, soit sur les conditions de décapage.

BIBLIOGRAPHIE

1) D.W. SHANNON et B. GRIGGS - US AEC HW-60433, 1/7/59, Preparing Zircaloy 2 for Autoclave Testing - (General Electric, Hanford Atomic Products Operation).

2) S. KASS - Corrosion, 17 (12), 82-86, décembre 1961.

3) J. RYNASIEWICS - J. Mat. Nucléaires, 12 (2), 153-158, 1964.

4) S. SILBERMAN - Thèse Docteur Ingénieur (1968), non publiée.

5) J. DELAFOSSE, J. HERENGUEL, P. LELONG, S. SILBERMAN - Brevet Français n° 1 389 839 du 1/10/1963.

6) B. COX - EURATOM Conference in Nuclear Reactors, Bruxelles 1954.

7) G. OSTEERG et R. ATTERMO - J. Mat. Nucléaires, 5 (1), 120-127, 1962.

8) F.L. SHUBERT, L.S. RUBENSTEIN et J.C. GOODWIN - Symposium for newer metals, Special Technical Publication n° 272, ASTM, juin 1960.

9) S. KASS et W.W. KIRK - Trans. ASM, 55 (1), 77, mars 1962.

10) W.E. BERRY, D.A. VAUGHAN et E.L. WHITE - Corrosion, 17 (3), 82-89, mars 1961.

11) H. DEMARS, J.P. GIVORD, M. ARMAND - Mém. Scient. Rev. Mét., 62 (4), 269-279, avril 1965.

12) M. ARMAND - 9ème colloque de Métallurgie, Saclay, juin 1965.

13) D.N. WANKLYN, J.T. DEMANT et D. JONES - AERE - R-3655, 1961.

14) S.B. DAIGAARD - Chalk River Canada, Report CRGM-1030, 1961.

15) O.S. IVANOV et V.K. GRIGOROVITCH - 2ème Conf. Int. Util. Pac. En. Atom., Genève, septembre 1968.

16) H.H. KLEPPFER - J. Mat. Nucléaires, 9, (1), 65-76, juin 1963.

17) G. CIZERON - Mém. Scient. Rev. Mét., 60 (3), 195-208, mars 1963.

18) P.A. JACQUET et A. VAN EFFENTERRE - Rev. Mét., 54 (2), 107-125, février 1957.

19) B. LUSTMAN and F. KERZE - The Metallurgy of Zirconium. Mc Graw-Hill Book Company Inc., New-York, Toronto, London, 716-717, 1955.

.....

20) Mlle Cl. LEBRUN, Mlle H. HUBER et P. LELONG - Rev. Aluminium 37 (281), 1257-1267, novembre 1960.

21a) Note technique DPN - 64-3175 du 21/2/64.

21b) J. DELAFOSSE et P. POEYDOMENGE - Conf. sur l'utilisation des alliages de Zr dans les réacteurs nucléaires, Marianske Lazné, 20-21 octobre 1966.

22) J. HERENGUEL - Métallurgie Spéciale, Tome III - Zirconium. Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay - Presses Universitaires de France, p. 109, Paris 1962.

23) G. OSTBERG - Fuel Element Fabrication, Symposium de Vienne 1960, Vol. I, 79-110.

24) G. CIZERON et P. LACOMBE - Mém. Scient. Rev. Mét., 57 (3), 179, mars 1960.

25) L.S..RUBENSTEIN - WAPD-ZH-15, p. 5, May 1959.

26a) M.L. PICKLESIMER et G.M. ADAMSON - WAPD-ZH-1, 9-10 et ibid -2, 23, 1956.

26b) M.L. PICKLESIMER et G.M. ADAMSON - TID-7256 (pt1), 165-185, 1956.

27a) J. INTRATER - WAPD-ZH-7, 1958.

27b) E. MENDAL et J. INTRATER - AECU-3976, 1959.

28) R.L. MEHAN et C.L. CUTLER - KAPL-M-RML-15, 1958.

29) D.E. THOMAS et F. FORSCHER - J. of Metals 8 (5), 640-645, 1956.

30) J. HERENGUEL, D. WHITWHAM, et J. BOGHEN - Symposium de métallurgie spéciale, juin 1957.

31) B. LUSTMAN et F. KERZE - ibid (19), p. 412-417, 1955.

32) B. LUSTMAN et F. KERZE - ibid (19), p. 379-380, 1955.

33) J.P. LANGERON et P. LEHR - Rev. Mét., 55 (10), 901-906, oct. 1958.

34) D. WHITWHAM - Mém. Scient. Rev. Mét., 57 (1), 1960.

35) M.R. LOUTHAN et R.P. MARSHALL - J. Mat. Nucléaires, 9 (2), 170-184, 1963.

36) D.L. DOUGLAS and J.V. LANDUYT - 9ème colloque de métallurgie, 155-172, 1965.

37) Handbook of Chemistry and Physics.

38) J. DEBUIGNE et P. LEHR, Corrosion of Reactor Materials, Tome II, International Atomic Energy Agency, 112-113, Vienne 1962.

39) W.E. BERRY - Corrosion behavior of Cladding Matérials in High Temperature Water, BMI.